

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Claude DEVILLON
Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences

PREMIERE THESE

**INFLUENCE DES PHENOMENES DE COALESCENCE REDISPERSION
SUR L'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE
DANS LA PHASE DISPERSEE D'UNE SUSPENSION LIQUIDE-LIQUIDE**

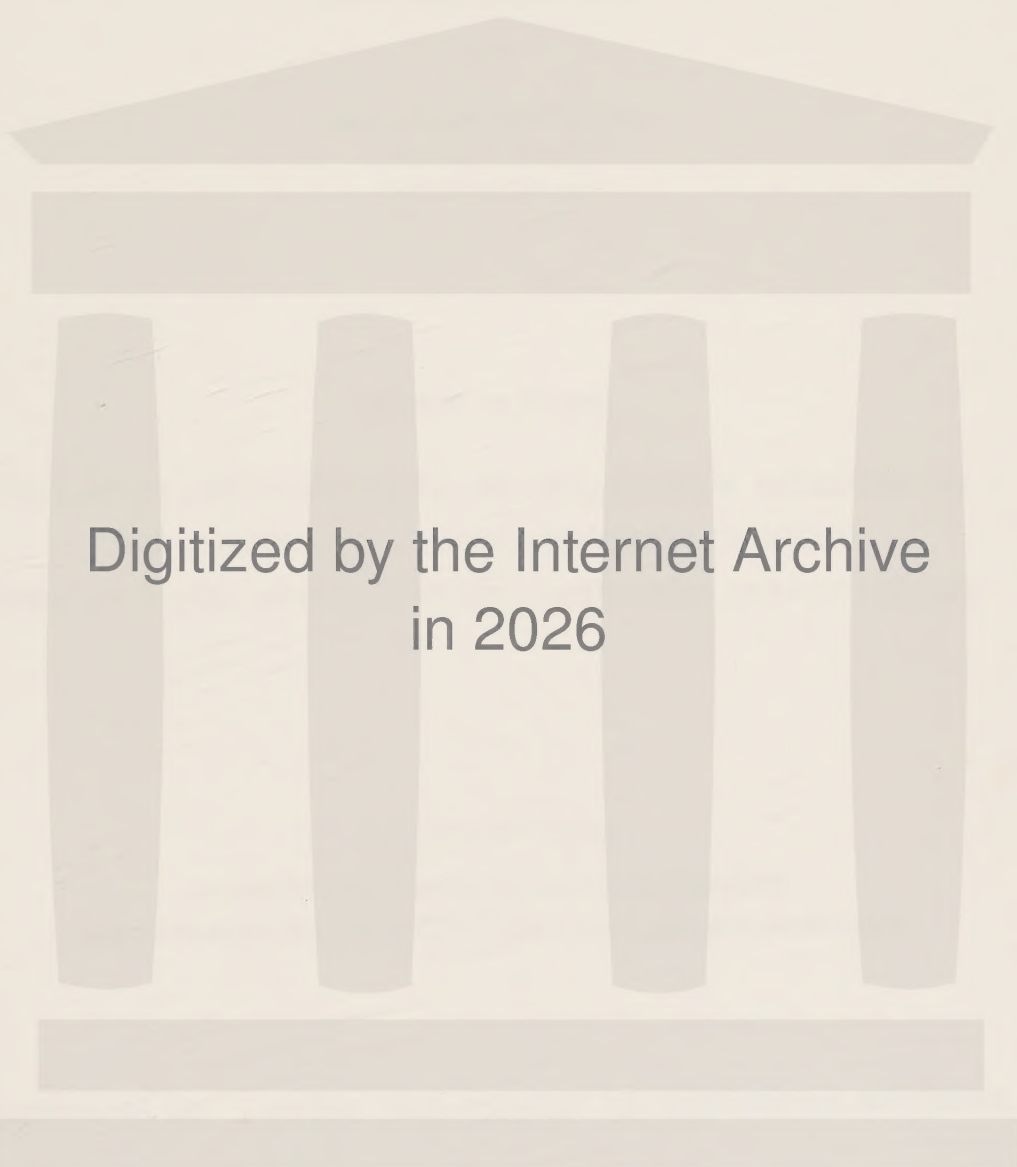
DEUXIEME THESE

**DEVELOPPEMENTS RECENTS DANS LE DOMAINE
DES EXTRACTEURS LIQUIDE-LIQUIDE A COALESCENCE PARTIELLE**

SOUTENUES LE **AVRIL 1972**, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	P.	LE GOFF	Président
	J.	VILLERMAUX	Examineurs
	G.M.	CÔME	
	J.	HUI	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0022

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Claude DEVILLON

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences

PREMIERE THESE

**INFLUENCE DES PHENOMENES DE COALESCENCE REDISPERSION
SUR L'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE
DANS LA PHASE DISPERSEE D'UNE SUSPENSION LIQUIDE-LIQUIDE**

DEUXIEME THESE

**DEVELOPPEMENTS RECENTS DANS LE DOMAINE
DES EXTRACTEURS LIQUIDE-LIQUIDE A COALESCENCE PARTIELLE**

SOUTENUES LE AVRIL 1972, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	P.	LE GOFF	Président
	J.	VILLERMAUX	Examineurs
	G.M.	CÔME	
	J.	HUI	Invité

A ma famille,

A ma femme,

A mon maître

Monsieur le Professeur VILLERMAUX

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques sous la direction de Monsieur le Professeur VILLEPMAUX. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude pour les conseils avisés qu'il nous a prodigués et le réconfort qu'il nous a apporté dans ces moments de découragement que connaissent si souvent les chercheurs.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur LE GOFF qui nous a fait l'honneur de présider notre jury et à Monsieur CÔME, Maître de conférences à l'I.U.T. de Génie Chimique qui, a bien voulu faire partie de ce jury.

Nous remercions pour son appui financier, la Société PHONE-PROGIL en la personne de Monsieur RIOU qui montra tant d'intérêt pour le déroulement de nos travaux ; nous remercions également Monsieur HUI, Chef du Service "Pilote et Génie Chimique" au Centre de Recherches PHONE-PROGIL d'Aubervilliers, d'avoir accepté de se déplacer pour juger notre thèse.

Nous n'oublions pas nos collègues chercheurs avec lesquels les discussions ont toujours été fructueuses et nous adressons nos remerciements à l'ensemble des techniciens et administratifs qui ont largement contribué à la réalisation de ce travail, en particulier à Madame BOUTEILLE qui a bien voulu se charger de la frappe de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

RESUME	p. 2
PREMIERE PARTIE : Introduction théorique	p. 3
DEUXIEME PARTIE : Méthodes de mesure de la fréquence d'interaction. Interprétation théorique	p. 13
TROISIEME PARTIE : Résultats expérimentaux	p. 32
BIBLIOGRAPHIE	p. 67
ANNEXES	p. 68
PRINCIPAUX PROGRAMMES DE CALCUL UTILISES DANS CE TRAVAIL	p.125

RESUME

Nous présentons, dans ce travail, plusieurs procédés de mesure de l'interaction entre les gouttelettes de la phase dispersée d'une suspension liquide-liquide. Nous montrons d'abord que le processus d'interaction peut être décrit par des modèles simples à un paramètre. Nous interprétons ensuite, à partir de ces modèles, quatre types d'expériences susceptibles de donner lieu à une mesure du paramètre d'interaction, à savoir :

1. Echange de traceur inerte entre deux familles de gouttes.
2. Mise en oeuvre d'une réaction infiniment rapide dans la phase dispersée
- 3 et 4. Mise en oeuvre d'une réaction de vitesse finie dans la phase dispersée (successivement avec alimentation en réactifs prémélangés ou séparés).

Le type de réacteur utilisé est un réacteur parfaitement agité continu ; la suspension est constituée de gouttelettes de phase aqueuse, dispersées dans un mélange kérosène-tétrachlorure de carbone de densité 1. La réaction chimique mise en oeuvre est la réaction ionique iodure-iodate qui produit de l'iode dosable par spectrophotométrie ; la vitesse de cette réaction est réglée par l'acidité du milieu.

L'un des modèles (modèle d'interaction par échange avec la moyenne) nous a permis d'interpréter l'ensemble de nos expériences ; nous avons pu ainsi mesurer le paramètre d'interaction de quatre manières différentes ; les conditions opératoires étaient sensiblement analogues. Les résultats sont concordants et nous avons vérifié que conformément à nos hypothèses, le paramètre d'interaction peut être considéré comme indépendant du temps de passage dans le réacteur.

PREMIERE PARTIE

Introduction théorique

CHAPITRE 1 . La notion de micromélange

CHAPITRE 2 . Degré de ségrégation - Fréquence d'interaction

CHAPITRE 3 . Les principaux modèles d'interaction dans une suspension
liquide-liquide

TABLE DES ANNEXES de la première partie.

CHAPITRE 1

LA NOTION DE MICROMELANGE

L'état de macromélange d'un fluide est une notion bien établie à l'heure actuelle ; on y a accès par la mesure de la distribution des temps de séjour et les modèles mathématiques qui en rendent compte abondent dans la littérature. La notion de micromélange est, elle, beaucoup plus subtile et d'accès moins direct. En effet un fluide macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopique variable.

* ou bien le fluide est intimement brassé à l'échelle moléculaire, deux molécules quelconques pouvant venir en contact l'une de l'autre, on dit alors que le mélange est maximal.

* ou bien les molécules restent groupées par "paquets" dont la dimension est très petite à l'échelle macroscopique mais qui contiennent encore un grand nombre de molécules. Ces paquets qui ne se défont pas lors de la traversée du réacteur sont appelés domaines de ségrégation et l'on dit alors que le fluide est en ségrégation totale.

Cette notion de micromélange est plus facilement abordable lorsqu'on a un système de deux liquides immiscibles A et B ; l'un des liquides A par exemple est dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes. Deux états extrêmes peuvent alors se produire :

- premier cas : les gouttelettes sont soumises à un grand nombre de chocs entre elles, au cours desquels elles subissent une suite de coalescences et redispersions infiniment rapprochées, et perdent rapidement leur identité : on dit que le taux d'interaction est très élevé.

- deuxième cas : les gouttelettes subissent simplement des chocs élastiques et préservent leur identité : on dit que le taux d'interaction est nul.

Si l'on applique la terminologie utilisée dans le cas d'un fluide monophasé, on dira que dans le premier cas le liquide A est en mélange maximal, dans le second cas en ségrégation totale.

DANCKWERTS [1] et ZWIETERING [2] ont précisé quantitativement les deux états extrêmes du micromélange et montré que la notion de ségrégation totale n'était applicable qu'au réacteur parfaitement agité ; pour les autres types de réacteur on peut simplement définir un état de mélange minimal, par opposition au mélange maximal.

Une application fondamentale de ces théories, relatives, nous le soulignons, aux systèmes ouverts en régime permanent, réside dans le calcul de la conversion chimique : pour une même distribution des temps de séjour, la conversion est maximale pour les réactions d'ordre supérieur à 1, lorsque le fluide est en "ségrégation totale" ; pour

les réactions d'ordre inférieur à 1 la conversion est maximale lorsque le fluide est en "mélange maximal". Pour les réactions d'ordre 1, la conversion est indépendante de l'état de micromélange.

Nous donnons en annexe I un exemple de calcul d'avancement d'une réaction chimique dans les deux cas extrêmes de micromélange.

CHAPITRE 2

DEGRE DE SEGREGATION - FREQUENCE D'INTERACTION

Les notions de mélange maximal et de ségrégation totale étant établies, il importait de définir un paramètre qui rende compte des états intermédiaires. Le problème a été abordé de deux manières différentes par DANCKWERTS [¹] d'une part, SCHWARTZ [³] et ECKHOFF [⁴] d'autre part.

DANCKWERTS [¹] fait appel à la distribution des âges α (moyenne $\bar{\alpha}$) des molécules du fluide, lequel est supposé formé de domaines de ségrégation renfermant des molécules d'âge moyen β (moyenne $\bar{\beta}$). Les deux distributions sont telles que $\bar{\alpha} = \bar{\beta}$. Il est alors possible de définir un degré de ségrégation $J = \frac{\text{var } \beta}{\text{var } \alpha}$.

Dans un réacteur parfaitement agité en mélange maximal la distribution des âges des molécules à l'intérieur des domaines est la même pour tous ; donc l'âge moyen β des molécules à l'intérieur de chaque domaine est le même pour tous ; la variance de β est donc nulle, ce qui entraîne que le degré de ségrégation est nul.

Dans un réacteur parfaitement agité en ségrégation totale, toutes les molécules d'un même domaine ont un âge identique.

Supposons que les domaines de ségrégation contiennent un nombre égal de molécules N_s ; posons :

$\bar{\alpha}$ = moyenne générale des âges des molécules

$\bar{\beta}$ = moyenne des âges moyens des molécules ($\bar{\alpha} = \bar{\beta}$)

δ = intervalle de temps constant (même unité que α et β)

$n(\alpha)$ = nombre de molécules dont l'âge est compris entre α et $\alpha + \delta$

$p(\beta)$ = nombre de domaines dont l'âge moyen des molécules est compris entre β et $\beta + \delta$

$$\text{var } \beta = \frac{\sum_{\beta} p(\beta) [\bar{\beta} - \beta]^2}{\sum_{\beta} p(\beta)} = \frac{N_s \sum_{\beta} p(\beta) [\bar{\beta} - \beta]^2}{N_s \sum_{\beta} p(\beta)} = \frac{\sum_{\beta} n(\beta) [\bar{\beta} - \beta]^2}{\sum_{\beta} n(\beta)} = \text{var } \alpha$$

Dans ce cas le degré de ségrégation est égal à 1.

Une deuxième approche du problème consiste à s'intéresser à la distribution et aux fluctuations locales du fluide. SCHWARTZ [³] et ECKHOFF [⁴] ont ainsi défini un indice de mélange entre deux fluides de concentration C_1 et C_2 d'un traceur quelconque.

$$M_n = \frac{\bar{\gamma}^n - (\bar{\gamma})^n}{\bar{\gamma} - (\bar{\gamma})^n} \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{C - C_1}{C_2 - C_1} \quad (2.1)$$

Supposons que la fraction de fluide de concentration C_1 soit a , que la fraction de fluide de concentration C_2 soit $1 - a$, et calculons M_2 dans les deux cas du mélange maximal et de la ségrégation totale. (calcul relatif au réacteur parfaitement agité).

Si nous supposons les deux fluides en mélange maximal, tous les domaines de ségrégation ont la même concentration $aC_1 + (1 - a) C_2$, soit $\gamma = \bar{\gamma} = 1 - a$ en tout point ; l'indice de mélange M_2 est donc nul.

Si nous supposons les deux fluides en ségrégation totale, chaque domaine a soit la concentration C_1 , soit la concentration C_2

$$\text{dans ce cas } \begin{cases} \gamma_1 = 0 \\ \gamma_2 = 1 \end{cases}$$

$$\bar{\gamma} = a\gamma_1 + (1-a) \gamma_2 = 1 - a$$

$$\bar{\gamma}^2 = a\gamma_1^2 + (1-a) \gamma_2^2 = 1 - a$$

$$M_2 = 1.$$

L'indice de mélange est donc égal à 1 lorsque les fluides sont en ségrégation totale.

Dans le cas d'une suspension liquide-liquide, le phénomène physique d'interaction entre les domaines de ségrégation est beaucoup plus accessible : en effet les domaines de ségrégation sont matérialisés sous forme d'entités bien individualisées, les gouttes. Nous ferons dès maintenant, l'hypothèse simplificatrice que ces gouttes n'échangent de la matière que par un processus de coalescence-redisersion, à savoir, deux gouttes entrant en collision forment une goutte de volume double et de concentration uniforme (phénomène de coalescence), goutte qui à son tour donne naissance à plusieurs gouttes par redisersion.

L'interaction par coalescence-redisersion est caractérisée par une fréquence ω qui représente le nombre de coalescences subies par une goutte dans l'unité de temps. S'il y a N gouttes de même taille représentant un volume total V , ωV est le volume entrant en coalescence par unité de temps, $\frac{\omega N}{2}$ le nombre de coalescences par unité de temps. La fréquence ω est nulle si la phase dispersée est en ségrégation totale, elle tend vers l'infini si la phase dispersée est en mélange maximal.

CHAPITRE 3

LES PRINCIPAUX MODELES D'INTERACTION

DANS UNE SUSPENSION LIQUIDE-LIQUIDE

La mesure directe de la fréquence d'interaction ω n'est pas réalisable avec nos moyens actuels, mais il est possible d'utiliser des méthodes de mesure indirectes qui nécessitent pour les interpréter des modèles mathématiques plus ou moins simples. Ces méthodes utilisent en général le processus d'échange d'un traceur entre deux familles de gouttes de concentration initiale différente.

1- LES MODELES D'INTERACTION HOMOGENE

Les modèles d'interaction homogène reposent sur les hypothèses suivantes dues à CURL [5]

1. toutes les gouttes ont la même taille
2. la probabilité de coalescence est la même pour toutes les gouttes et indépendante de la concentration
3. lorsque deux gouttes coalescent il y a uniformisation des concentrations et redispersion immédiate qui produit deux gouttes de même volume.

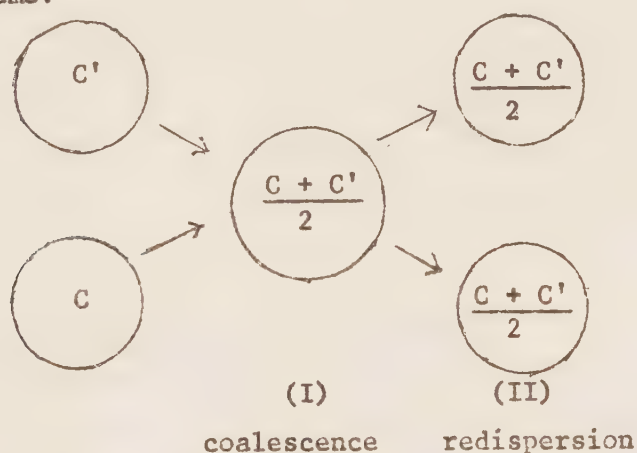


Figure 3.1 : Processus élémentaire dans l'hypothèse de l'interaction homogène.

1.1- Le modèle d'interaction homogène de CURL [5]

Soit une suspension liquide-liquide, contenant N gouttes, caractérisée par une fréquence de coalescence ω ; considérons l'ensemble $[C_1]$ des N_1 gouttes de concentration C_1 et l'ensemble $[C_2]$ des N_2 gouttes de concentration C_2 ; cherchons quelle va être, pendant la durée Δt , la contribution de l'interaction

entre ces deux ensembles à l'accroissement de l'ensemble $\left[\frac{C_1 + C_2}{2} \right]$ de concentration $\frac{C_1 + C_2}{2}$. L'interaction entre une goutte de $[C_1]$ et une goutte de $[C_2]$ donne naissance à deux gouttes de $\left[\frac{C_1 + C_2}{2} \right]$. Chaque goutte de $[C_1]$, a, pendant la durée Δt , la probabilité $\omega \Delta t \frac{N_2}{N}$ de réagir avec une goutte de $[C_2]$. Il y aura donc $\omega \Delta t \frac{N_2}{N} \times N_1$ gouttes de $[C_1]$ qui réagiront chacune avec une goutte de $[C_2]$ pour donner naissance à $2\omega \Delta t \frac{N_2}{N} N_1$ gouttes de $\left[\frac{C_1 + C_2}{2} \right]$; de même on pourrait écrire d'une manière symétrique que $\omega \Delta t \frac{N_1}{N} N_2$ gouttes de $[C_2]$ réagiront chacune avec une goutte de $[C_1]$ pour donner naissance à $2\omega \Delta t \frac{N_2}{N} N_1$ gouttes de $\left[\frac{C_1 + C_2}{2} \right]$.

Ce modèle développé par CURL [5] peut être généralisé comme suit : soit une population composée de N gouttes dont N_α du type T_α , N_β du type T_β , etc... (nous entendons par type T d'une goutte une caractéristique quelconque telle que concentration, densité, volume, etc.) si une goutte du type T_α réagit avec une goutte de type T_β pour donner naissance à q gouttes de type T_γ , pendant Δt , il y a formation de $q\omega \Delta t \frac{N_\alpha N_\beta}{N}$ gouttes de type T_γ dues à cette interaction entre gouttes de type T_α et T_β . Nous verrons ultérieurement une application précise de cette généralisation (Annexe III).

1.2- Simulation d'un modèle d'interaction homogène par la méthode de Monte-Carlo

Considérons à l'instant t un ensemble de N gouttes de concentrations $C_i [i=1,2,...,N]$; cet ensemble est caractérisé par une fréquence ω , c'est-à-dire qu'il y a $\frac{\omega N}{2}$ coalescences par unité de temps ; effectuons $\frac{\omega N}{2} \Delta t$ fois le processus suivant ($\frac{\omega N}{2} \Delta t$ est entier) : on choisit au hasard un couple de gouttes de concentrations C_i et C_j et on ramène leur concentration à $\frac{C_i + C_j}{2}$ (on simule donc la coalescence-redispersion imaginée par CURL) ; lorsque $\frac{\omega N \Delta t}{2}$ choix auront été effectués, une nouvelle distribution de concentrations des gouttes aura été établie, distribution correspondant à l'instant $t + \Delta t$. Une telle méthode a été utilisée par SPIELMAN et Coll. [6] puis TARTARELLI et Coll. [7]

2- LE MODELE D'INTERACTION PAR ECHANGE AVEC LA MOYENNE

Ce modèle est purement phénoménologique mais permet de mener à bien analytiquement la plupart des calculs. Il suppose que dans une dispersion liquide-liquide, on peut rendre compte de l'existence des coalescences-redispersions par un coefficient de transfert fictif h entre une goutte et l'ensemble des autres gouttes, tel que l'évolution de la concentration dans la goutte en fonction du temps est donnée par l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = h (\bar{C} - C) \quad (3.1)$$

$\bar{C}$ est la moyenne des concentrations prise sur l'ensemble des gouttes de la suspension.

Le modèle d'interaction par échange avec la moyenne, développé par VILLERMAUX [⁸], sera, comme nous le verrons ultérieurement notre principal outil de travail pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Une revue détaillée des différents modèles a été effectuée par RIETEMA [⁹] en 1964; nous donnons en annexe II un aperçu sur trois autres modèles qui nous semblent particulièrement intéressants.

NOTATIONS RELATIVES A LA PREMIERE PARTIE

C_i	: concentration	mole/litre
J	: degré de ségrégation de DANCKWERTS	
M_n	: indice de mélange de SCHWARTZ et ECKHOFF	
N	: nombre total de gouttes présentes dans le réacteur	
N_i	: nombre de gouttes de concentration C_i	
N_s	: nombre de molécules présentes dans un domaine de ségrégation	
a	: fraction de volume de la phase dispersée	
h	: coefficient d'échange fictif	minute ⁻¹
α	: âge d'une molécule dans le réacteur	minute
β	: âge moyen des molécules présentes dans un domaine de ségrégation	minute
γ	: concentration réduite	
δ	: intervalle de temps constant	minute
Δt	: intervalle de temps	minute
ω	: fréquence d'interaction	minute ⁻¹
$n(\alpha)$	: nombre de molécules d'âge compris entre α et $\alpha + \delta$	
$p(\beta)$	: nombre de domaines dont l'âge moyen des molécules est compris entre β et $\beta + \delta$	

TABLE DES ANNEXES DE LA PREMIERE PARTIE

ANNEXE I . Influence de la ségrégation sur l'avancement d'une réaction chimique en réacteur agité continu

ANNEXE II . Les différents modèles d'interaction (compléments)

DEUXIEME PARTIE

Méthodes de mesure de la fréquence d'interaction. Interprétation théorique

CHAPITRE 4 . But et méthodes de la présente étude

CHAPITRE 5 . Procédures de simulation numérique par le modèle d'interaction
homogène

CHAPITRE 6 . Procédures de simulation numérique par le modèle d'interaction par
échange avec la moyenne

CHAPITRE 7 . Conclusion.

TABLE DES ANNEXES de la deuxième partie.

N.B. : Nous désignerons désormais le modèle d'interaction homogène par l'abréviation modèle I.H. ; le modèle d'interaction par échange avec la moyenne par l'abréviation modèle I.E.M.

CHAPITRE 4

BUT ET METHODES DE LA PRESENTE ETUDE

Prétendre vouloir décrire l'interaction dans une suspension liquide-liquide au moyen d'un seul paramètre, à savoir la fréquence d'interaction ω , ou le paramètre h est une gageure et nous avons parfaitement conscience de la complexité du problème qui suscite à l'heure actuelle un grand intérêt. On pourrait, par exemple, facilement critiquer l'hypothèse de l'uniformité de la taille des gouttes, critiquer également l'hypothèse de la constance de ω à l'intérieur du réacteur, qui présente des zones mieux "agitées" (zone proche de l'agitateur), que d'autres (couche de liquide proche de la surface). Malheureusement un modèle qui tiendrait compte de tous ces paramètres serait inextricable du point de vue numérique donc sans grand intérêt pour l'exploitation de résultats expérimentaux. C'est donc en parfaite connaissance de cause que nous appliquerons nos différents modèles en soulignant toutefois qu'ils présentent un net progrès sur ceux utilisés jusqu'à présent par les expérimentateurs ; mis à part MILLER et Coll. [10] qui utilisent le modèle I.H., la grande majorité se contente de formules simplifiées à l'extrême qui ne donnent en définitive qu'une indication qualitative sur l'intensité de l'interaction.

Le but de notre travail, quant à lui, n'est pas d'étudier les suspensions liquide-liquide en général mais de tester les conditions d'application des modèles I.H. et I.E.M. dans des expériences de type varié, et d'en apprécier la validité du point de vue physique. A priori nous ne chercherons donc pas à étudier les corrélations entre la fréquence d'interaction et différents paramètres tels que vitesse d'agitation, rapport de phase, différence de densité entre liquide porteur et liquide dispersé, etc... ; ces études systématiques doivent faire l'objet de travaux ultérieurs.

Les quatre séries d'expériences mises en oeuvre l'ont été dans des conditions typiques définies ainsi :

1. Le réacteur employé est un réacteur parfaitement agité de temps de passage variable.
2. L'agitateur est du type turbine ; sa vitesse est fixée à 450 tours/minute.
3. Le liquide porteur est un mélange kérosène-tétrachlorure de carbone de densité 1.
4. La phase dispersée est une solution aqueuse.
5. Le rapport de phase ou rapport du volume de liquide dispersé au volume total de liquide présent dans le réacteur est fixé à 5 %.

Les caractéristiques propres des expériences sont les suivantes :

Expérience de type 1. Alimentation du réacteur par deux courants de phase dispersée dont l'un contient un traceur

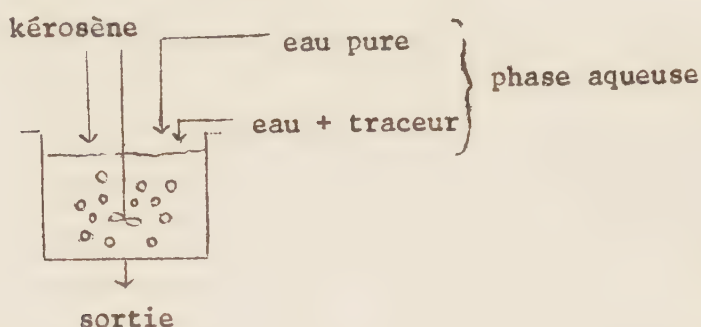


Figure 4.1 - Expérience du type 1

Expériences de type 2. Dans les expériences de type 2 les produits A et B sont susceptibles de réagir chimiquement entre eux selon un processus de vitesse lente ou infiniment rapide. La réaction chimique isotherme a entièrement lieu dans la phase dispersée.

Expériences du type 2A : Alimentation du réacteur par un courant commun de réactifs A et B prémélangés juste avant leur dispersion (réaction lente).

Expériences du type 2B : Alimentation du réacteur par un courant de réactif A et un courant de réactif B (réaction lente).

Expériences du type 2C : Alimentation du réacteur par un courant de réactif A et un courant de réactif B (réaction infiniment rapide).

La principale difficulté des expériences du type 2A et 2B sera comme nous le verrons, la connaissance plus ou moins parfaite de l'expression des vitesses de la réaction chimique $A + B \rightarrow \text{produits}$.

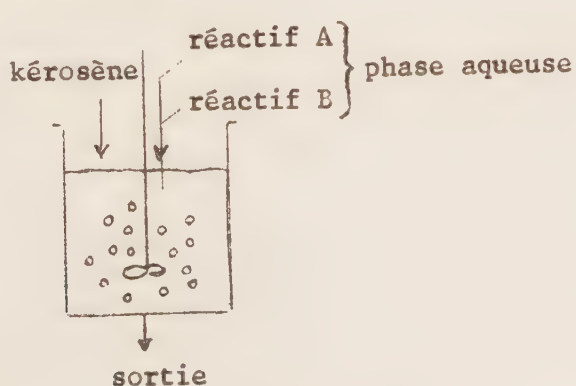


Figure 4.2. Expérience de type 2A.

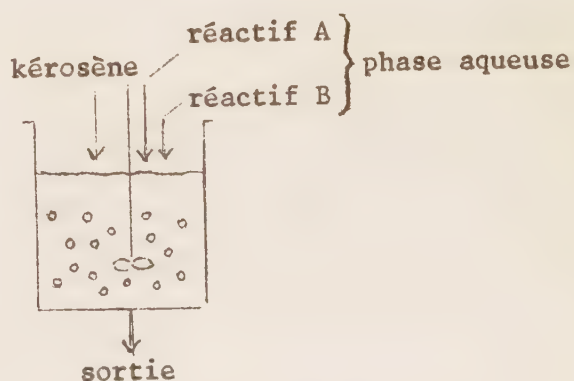


Figure 4.3. Expériences de type 2B et 2C.

CHAPITRE 5

PROCEDURES DE SIMULATION NUMERIQUE PAR LE

MODELE D'INTERACTION HOMOGENE (I.H.)

Le modèle I.H. est susceptible d'application simple sur les expériences de type 1 et 2C ; nous utiliserons dans tout ce qui suit les équations de bilan établies par CURL ^[5] la simulation du modèle par la méthode de Monte-Carlo n'en est restée pour notre part, qu'au stade des essais préliminaires ; nous indiquons en annexe III (tableau A.III.1) les premiers résultats obtenus en simulant par cette méthode une interaction avec réaction chimique infiniment rapide (expérience du type 2C).

1- EXPERIENCE DU TYPE "1" : Alimentation du réacteur par deux courants de phase dispersée dont l'un contient un traceur.

1.1 - Cas du réacteur fermé : soit un ensemble de N gouttes de concentrations en un traceur quelconque comprises entre 0 et C_0 , nous allons chercher comment se modifie la distribution des concentrations dans les gouttes sous l'influence des coalescences-redispersions. Les N gouttes seront réparties entre P classes de concentrations $C_i (i=1, \dots, P)$, avec $C_1 < C_2 < \dots < C_P$.

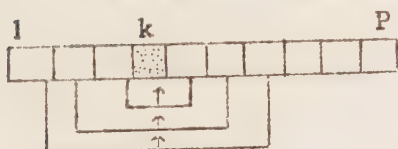
A l'instant t il y a n_1 gouttes dans la classe 1, n_2 gouttes dans la classe 2, ..., n_i gouttes dans la classe i. A chaque itération, nous faisons coalescer $\omega \Delta t$ N gouttes (Δt = intervalle de temps entre deux itérations). Considérons à l'instant t la classe de concentration C_k contenant n_k gouttes et cherchons comment n_k va évoluer par suite des coalescences-redispersions.

* Les collisions entre des gouttes appartenant à des classes symétriques par rapport à C_k vont augmenter n_k de la quantité :

$$\textcircled{1} \quad \Delta n_k = 2 \sum_{i=1}^{M_1} \frac{1}{N} n_{k-i} n_{k+i} \omega \Delta t \quad (5.1)$$

$$M_1 = \text{minimum } (P-k, k-1)$$

$$k \neq 1, \quad k \neq P.$$



$$1 < i < k-1$$



$$1 < i < P-k$$

Figure 5.1. Collisions entre gouttes appartenant à des classes symétriques.

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

1911

- * Les collisions entre des gouttes appartenant à des couples de classes de concentrations telles que C_{k-i} et C_{k+i+1} , alimentent également la classe C_k ; mais nous ferons l'hypothèse qu'une coalescence sur deux donne des gouttes appartenant à l'intervalle considéré.

$$\Delta n_k = \sum_{i=0}^{\mathcal{M}_2} \frac{1}{N} n_{k+i} n_{k-i-1} \omega \Delta t + \sum_{i=0}^{\mathcal{M}_3} \frac{1}{N} n_{k+i+1} n_{k-i} \omega \Delta t \quad (5.2)$$

$$\mathcal{M}_2 = \text{minimum}(P-k, k-2)$$

$$\mathcal{M}_3 = \text{minimum}(P-k-1, k-1)$$

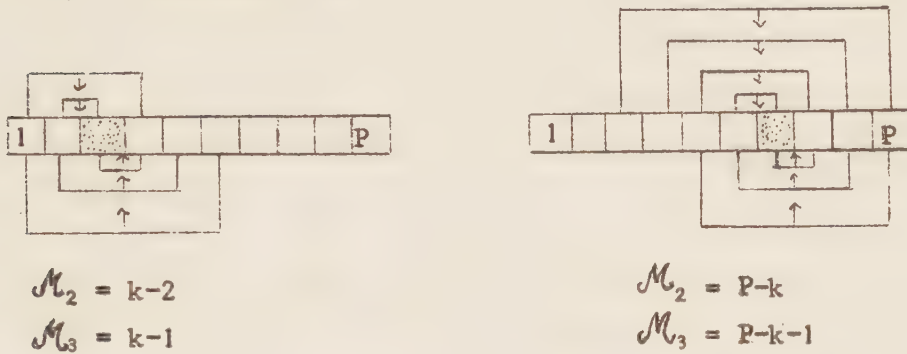


Figure 5.2. Collisions entre gouttes appartenant à des classes pseudo-symétriques.

- ① * Δn_k exclut les collisions entre gouttes appartenant à la classe k , Δn_k tient compte de la contribution due aux gouttes de la classe k réagissant avec les deux intervalles adjacents. Les pertes dans la classe k sont dues à des collisions avec les gouttes d'autres classes. ②

$$\Delta n_k = \frac{n_k}{N} [N - n_k] \omega \Delta t \quad (5.3)$$

Si nous récapitulons, nous voyons qu'à l'instant $t + \Delta t$, la nouvelle valeur de n_k sera :

$$n_k(t + \Delta t) = n_k(t) + \Delta n_k^{(1)} + \Delta n_k^{(2)} - \Delta n_k^{(3)} \quad (5.4)$$

soit

$$\frac{\Delta n_k}{\Delta t} = \frac{\omega}{N} \left[2 \sum_{i=1}^{\mathcal{M}_1} n_{k-i} n_{k+i} + \sum_{i=0}^{\mathcal{M}_2} n_{k+i} n_{k-i-1} + \sum_{i=0}^{\mathcal{M}_3} n_{k+i+1} n_{k-i} - n_k (N - n_k) \right] \quad (5.5)$$

Nous montrons sur la figure 5.4 un exemple d'évolution des histogrammes en réacteur fermé.

1.2 - Cas du réacteur ouvert en régime permanent : Soit $n_{E,k}$ le nombre de gouttes de la classe k pénétrant dans le réacteur à chaque itération ; $N_E = \sum_{k=1}^P n_{E,k}$ est le nombre total de gouttes sortant du réacteur à chaque itération.

Nous avons alors le bilan suivant entre t et $t + \Delta t$:

$$\Delta' n_k = \Delta n_k + n_{E,k} - n_k \frac{N_E}{N} \quad (5.6)$$

Posons $I = \omega \tau$, la formule générale s'écrit alors :

$$\Delta' n_k = \frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{I}{N} \left(2 \sum_{i=1}^{M_1} n_{k-i} n_{k+i} + \sum_{i=0}^{M_2} n_{k+i} n_{k-i-1} + \sum_{i=0}^{M_3} n_{k+i+1} n_{k-i} - n_k (N - n_k) \right) + \frac{N}{N_E} n_{E,k} - n_k \right] \quad (5.7)$$

Nous dirons que nous avons simulé un réacteur parfaitement agité en régime permanent lorsque la distribution des concentrations sera stationnaire ($\Delta' n_k / \Delta t = 0$).

Nous montrons sur la figure 5.5 plusieurs exemples d'histogrammes de concentrations correspondant à des valeurs différentes de I (nous supposons que seules les classes de rang 1 et p sont alimentées en régime permanent).

2- EXPERIENCE DU TYPE "2C" : Alimentation du réacteur par un courant de réactif A et un courant de réactif B (réaction infiniment rapide)

Soit une réaction chimique $A + B \rightarrow$ produits, on supposera que la vitesse de cette réaction est infiniment rapide, à savoir dès que A et B sont mis en présence, ils réagissent, le réactif en défaut stoechiométrique étant alors entièrement consommé : les gouttes contiendront donc soit A, soit B, jamais A et B simultanément.

L'expérience dite en réacteur fermé consiste à mettre en présence G_A gouttes de concentration C'_{AO} en réactif A et 0 en réactif B, et G_B gouttes de concentration 0 en réactif A et C'_{BO} en réactif B ($G_A + G_B = G =$ nombre total de gouttes) ; on note ensuite en fonction du temps la disparition de A et B, disparition due aux coalescences entre gouttes contenant des réactifs différents. On peut, également par cette méthode, simuler un réacteur parfaitement agité en régime permanent (voir paragraphe précédent). On obtient deux distributions de concentrations stationnaires, l'une correspondant aux gouttes contenant du réactif A, l'autre aux gouttes contenant du réactif B.

Supposons par exemple que le réacteur est alimenté par des gouttes de concentration C'_{AO} en A (débit proportionnel à "a"), et des gouttes de concentration C'_{BO} en B (débit proportionnel à "1-a"). Soient $C_{AO} = aC'_{AO}$ et $C_{BO} = (1-a)C'_{BO}$ les concentrations ramenées à un courant unique

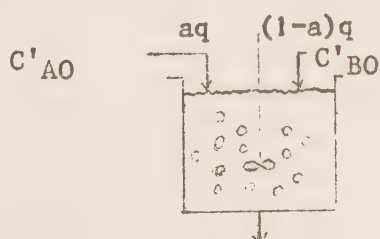


Figure 5.3. Alimentation par deux courants distincts de réactifs A et B.

Supposons pour fixer les idées que le réactif B est en excès : $C_{BO} > C_{AO}$; on peut définir un avancement Z du processus de coalescence en considérant la concentration stationnaire moyenne de l'un des réactifs ($\overline{C_A}$ ou $\overline{C_B}$)

$$Z = \frac{C_{BO} - \overline{C_B}}{C_{AO}} = \frac{C_{AO} - \overline{C_A}}{C_{AO}} \quad (5.8)$$

Si la fréquence d'interaction est nulle, $\overline{C_B} = C_{BO}$ et $Z = 0$

Si la fréquence d'interaction est infinie, $\overline{C_B} = C_{BO} - C_{AO}$ et $Z = 1$

Si le réactif B est en défaut, on définira l'avancement par :

$$Z = \frac{C_{BO} - \overline{C_B}}{C_{BO}} = \frac{C_{AO} - \overline{C_A}}{C_{BO}} \quad (5.9)$$

Nous établissons en annexe III les équations permettant le calcul de l'avancement dans les expériences de ce type ; leur extrême complexité nous a dissuadé de pousser plus avant l'exploitation du modèle I.H. (expériences avec réaction chimique de type 2A et 2B par exemple) ; il semble que dans ces deux derniers cas, il soit préférable de tenter de résoudre numériquement l'équation intégral-différentielle de CURL ^[5] (5.10), que nous établissons à l'annexe V, équation à laquelle nous rajouterons un terme de contribution dû à la réaction chimique. EVANGELISTA et Coll. ^[11] ont effectué une telle tentative dans le cas particulier de très grandes fréquences d'interaction

$$\tau \frac{\partial p(\gamma)}{\partial t} = p_0(\gamma) - (1+I) p(\gamma) + 4I \int_0^\gamma p(\gamma-\alpha) p(\gamma+\alpha) d\alpha - \frac{\partial}{\partial \gamma} \left[p(\gamma) \tau r \right] \quad (5.10)$$

Figure 5.4. : Evolution d'histogrammes de concentrations en réacteur fermé
(modèle I.H.)

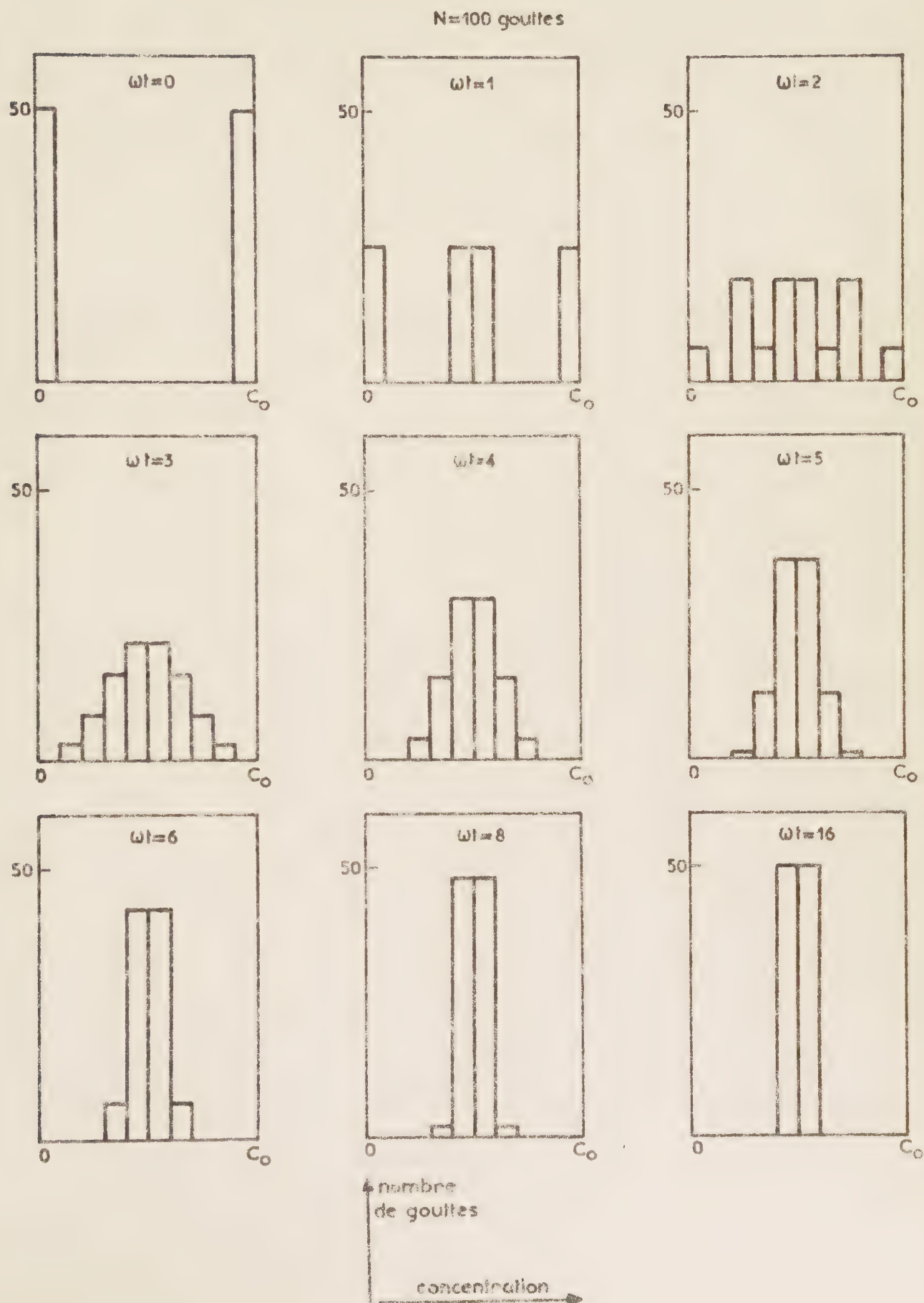
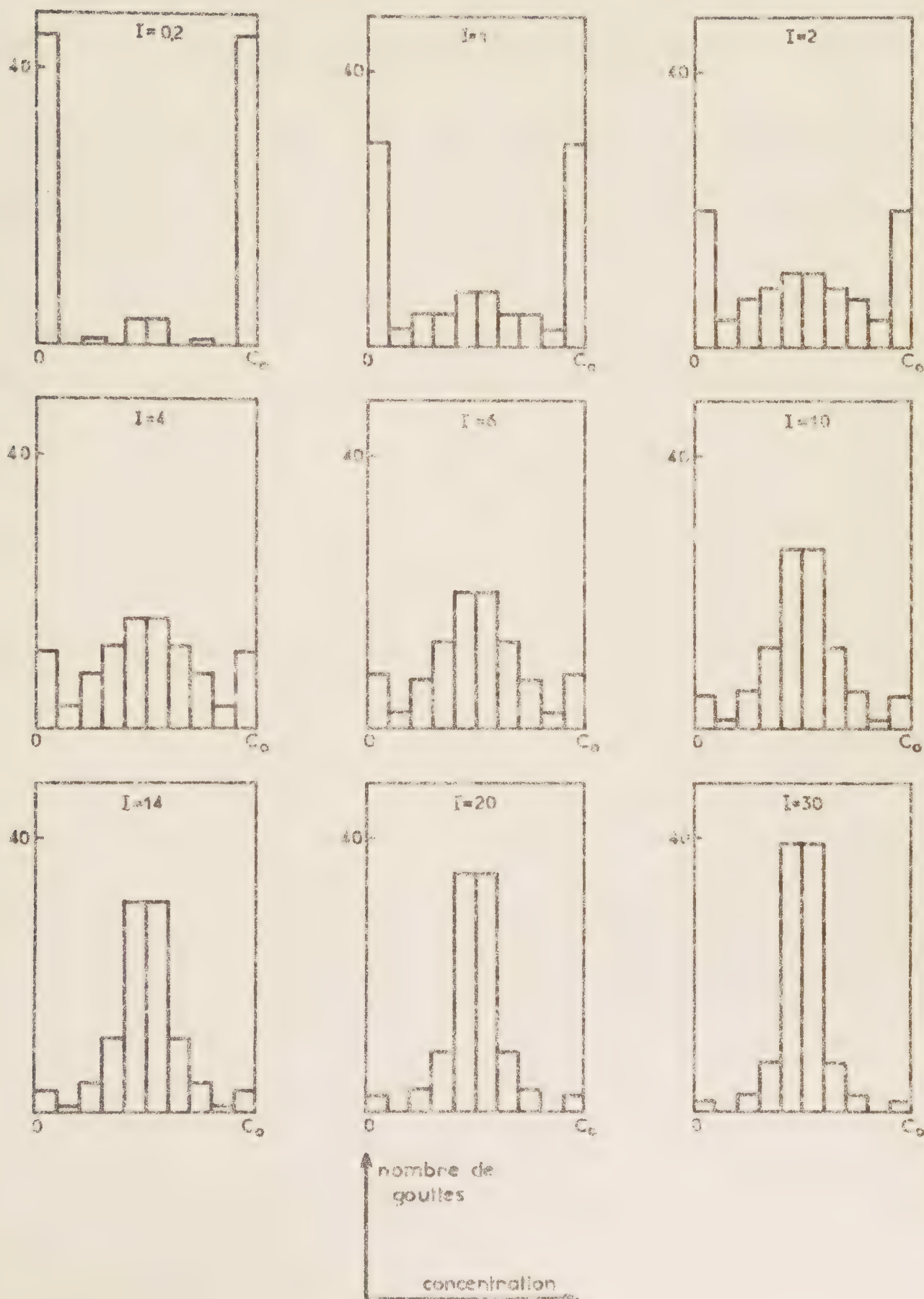


Figure 5.5. : Exemples d'histogrammes de concentrations obtenus
dans un réacteur parfaitement agité en régime permanent
(modèle I.H., $N = 100$)



CHAPITRE 6

PROCEDURES DE SIMULATION NUMERIQUE PAR LE MODELE D'INTERACTION

PAR ECHANGE AVEC LA MOYENNE (Modèle I.E.M.)

Le premier avantage du modèle I.E.M. sur le modèle I.H. est de pouvoir s'appliquer simplement aux quatre types d'expériences que nous avons effectuées.

1- EXPERIENCE DU TYPE 1 : Alimentation du réacteur par deux courants de phase dispersée dont l'un contient un traceur.

Supposons que la fraction du courant contenant du traceur en concentration C_0 , soit "a", (1ère famille) l'autre fraction "1-a" a la concentration 0. (2ème famille)

L'évolution d'une goutte de la première famille est décrite par l'équation

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = h (\bar{C} - C) \\ t = 0, C = C_0 \\ \bar{C} = aC_0 \end{cases} \quad (6.1)$$

soit

$$C = C_0 \left[a + (1-a) e^{-ht} \right] \quad (6.2)$$

L'évolution d'une goutte de la seconde famille est décrite par l'équation :

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = h (\bar{C} - C) \\ t = 0, C = 0 \\ \bar{C} = aC_0 \end{cases} \quad (6.3)$$

soit

$$C = aC_0 (1 - e^{-ht}) \quad (6.4)$$

En régime permanent, il s'établit autour de la concentration moyenne, $\bar{C} = aC_0$, une distribution stationnaire de concentrations d'autant plus resserrée que les coalescences sont plus fréquentes ; en tenant compte de (6.2) et (6.4) et de la distribution des temps de séjour du réacteur parfaitement agité de la forme $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ (τ est le temps de passage) on trouve la densité de probabilité $p(\gamma)$:

$$\begin{cases} \gamma > a, p(\gamma) = \frac{a}{b(1-a)^{1/b}} (\gamma - a)^{\frac{1-b}{b}} \\ \gamma < a, p(\gamma) = \frac{1-a}{b a^{1/b}} (a - \gamma)^{\frac{1-b}{b}} \end{cases} \quad (6.5)$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{C}{C_0}, b = h \tau$$

Nous montrons en figure 6.1 des exemples de courbes de distribution de concentrations correspondant à des valeurs différentes du paramètre b .

2- EXPERIENCE DU TYPE 2 : On met en oeuvre dans la phase dispersée une réaction chimique isotherme $A + B \rightarrow \text{produits}$. Nous supposons que A et B sont introduits dans le réacteur par deux courants de concentrations respectives C'_{AO} et C'_{BO} et de débits respectivement proportionnels à "a" et "1-a". Les concentrations ramenées à un courant unique sont $C_{AO} = aC'_{AO}$, $C_{BO} = (1-a) C'_{BO}$. On caractérise l'excès stoechiométrique par $M = C_{BO}/C_{AO}$. La vitesse de la réaction est une fonction connue $r(C_A, C_B)$. Nous raisonnerons sur les variables réduites $x = C_A/C_{AO}$, $y = C_B/C_{BO}$.

2.1. Expérience du type 2.A : Les courants de réactifs A et B sont prémélangés juste avant d'être dispersés.

La variation des concentrations en A et B, à l'intérieur d'une goutte est décrite par l'équation :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -\frac{r(x,y)}{C_{AO}} + h(\bar{x}-x) \\ 1-x = M-y \\ \text{pour } t=0, x=1 \end{cases} \quad (6.6)$$

$$\bar{x} = \int_0^\infty x e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} = 1-M + \bar{y} \quad (6.7)$$

Par définition nous dirons que le taux d'avancement Z est égal à $\frac{1-\bar{x}}{M}$ si $M < 1$, à $1-\bar{x}$ si $M > 1$.

Numériquement, nous postulons une valeur de $\bar{x}$ dans (6.6) soit $\bar{x}_1$, puis nous intégrons le système (6.6) et (6.7) jusqu'à $t = \infty$; nous comparons ensuite la nouvelle valeur de $\bar{x}$, soit $\bar{x}_2$, à $\bar{x}_1$; si elles sont différentes, nous remplaçons $\bar{x}$ par $\bar{x}_2$ et recommençons l'intégration du système (6.6) et (6.7) ; l'itération converge vers la valeur de $\bar{x}$ cherchée.

Lorsque $h = 0$, nous retrouvons l'équation classique de conversion en ségrégation totale. Lorsque $h \rightarrow \infty$, nous montrons que (6.6) se réduit bien à l'équation du mélangeur parfait en mélange maximal (annexe IV)

$$\begin{cases} 1-\bar{x} = \tau \frac{r(\bar{x}, \bar{y})}{C_{AO}} \\ \text{et } 1-\bar{x} = M - \bar{y} \end{cases} \quad (6.8)$$

2.2. Expérience du type 2B : Les courants de réactifs A et B sont introduits séparément dans le réacteur ; la mise au contact des réactifs ne se fait que par le jeu des coalescences. Cette fois, il faut traiter séparément les gouttes issues du courant A (indice A) et les gouttes issues du courant B (indice B) ; le système d'équations à résoudre est

le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dx_A}{dt} = -\frac{r(x_A, y_A)}{C_{AO}} + h(\bar{x} - x_A) & x_A(0) = \frac{1}{a} \\ \frac{dy_A}{dt} = -\frac{r(x_A, y_A)}{C_{AO}} + h(\bar{y} - y_A) & y_A(0) = 0 \end{cases} \quad (6.9)$$

$$\begin{cases} \frac{dx_B}{dt} = -\frac{r(x_B, y_B)}{C_{AO}} + h(\bar{x} - x_B) & x_B(0) = 0 \\ \frac{dy_B}{dt} = -\frac{r(x_B, y_B)}{C_{AO}} + h(\bar{y} - y_B) & y_B(0) = \frac{M}{1-a} \end{cases} \quad (6.10)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \bar{x} = a \int_0^\infty x_A e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} + (1-a) \int_0^\infty x_B e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} \\ \bar{y} = M + \bar{x} - 1 \end{cases} \quad (6.11)$$

Par définition nous dirons que le taux d'avancement Z est égal à $\frac{1-\bar{x}}{M}$ si $M < 1$, à $1-\bar{x}$ si $M > 1$.

Lorsque $h = 0$, la conversion est nulle car il n'y a pas de mise au contact ; lorsque $h \rightarrow \infty$, on retrouve la conversion en mélange maximal.

2.3. Expérience du type 2C : Dans ce type d'expériences, la réaction chimique est infiniment rapide, A et B ne peuvent coexister :

Le système (6.9) peut s'écrire par soustraction membre à membre :

$$\frac{d}{dt} (x_A - y_A) = h [(\bar{x} - \bar{y}) - (x_A - y_A)] \quad (6.12)$$

de même (6.10) peut s'écrire :

$$\frac{d}{dt} (x_B - y_B) = h [(\bar{x} - \bar{y}) - (x_B - y_B)] \quad (6.13)$$

$$\text{avec } \begin{cases} x_A(0) = \frac{1}{a} \\ y_A(0) = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} x_B(0) = 0 \\ y_B(0) = \frac{M}{1-a} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= a \int_0^\infty x_A e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} + (1-a) \int_0^\infty x_B e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} \\ \bar{x} - \bar{y} &= 1 - M \end{aligned}$$

Finalement nous obtenons en intégrant (6.12) et (6.13)

$$x_A - y_A = 1-M + \left(\frac{1}{a} - 1+M\right) e^{-ht} \quad (6.14)$$

$$x_B - y_B = 1-M - \left(1 + \frac{aM}{1-a}\right) e^{-ht} \quad (6.15)$$

A et B ne peuvent coexister, donc dans l'équation (6.14), $y_A = 0$, dans l'équation (6.15), $x_B = 0$

Si $M < 1$, il existe un temps t_1 pour lequel y_B s'annule ; dans ce cas, les gouttes de la 2ème famille se chargent progressivement en A jusqu'à la valeur $1 - M$.

Si $M > 1$, il existe un temps t_2 pour lequel x_A s'annule ; dans ce cas, les gouttes de la 1ère famille se chargent progressivement en B jusqu'à la valeur $M - 1$.

Pour avoir la concentration moyenne en régime permanent, il suffit de pondérer dans chaque cas par $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ et d'intégrer pour t variant de 0 à l'infini.

Le taux d'avancement Z est tel que si $M > 1$, $Z = 1 - \bar{x}$ et si $M < 1$, $Z = \frac{1 - \bar{x}}{M}$.

Pour $M > 1$:

$$Z = \frac{b}{b+1} \left\{ 1 + a (M-1) \left[1 - \left(\frac{M-1}{M-1 + \frac{1}{a}} \right)^{\frac{1}{b}} \right] \right\} \quad (6.16)$$

$M < 1$:

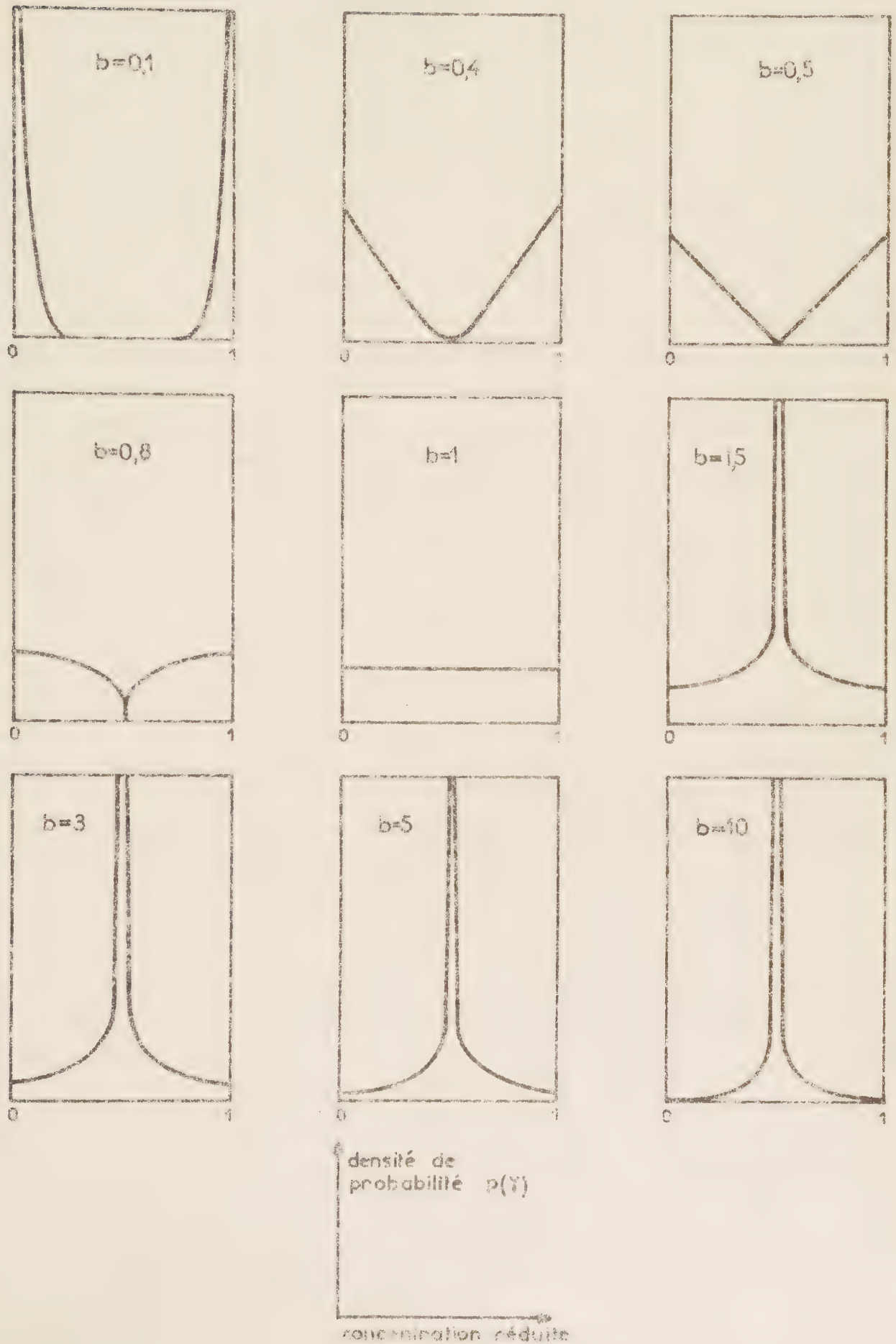
$$Z = \frac{b}{M (b+1)} \left\{ 1 - a (1-M) \left[1 + \frac{1-a}{a} \left(\frac{1-M}{1 + \frac{a M}{1-a}} \right)^{\frac{1}{b}} \right] \right\} \quad (6.17)$$

avec $b = h \tau$

Si les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques, on a simplement

$$Z = \frac{b}{b+1} \quad (6.18)$$

Figure 6.1. : Exemples de distributions de concentrations obtenues
dans un réacteur parfaitement agité en régime permanent
(modèle I.E.M.)



CHAPITRE 7

CONCLUSION

Nous avons constaté (chapitre 5) que le modèle I.H. se prêtait mal à l'interprétation d'expériences mettant en oeuvre des réactions chimiques, ne serait-ce donc que dans le domaine du calcul analytique le modèle I.E.M. lui est préférable. Mais l'un représente-t-il mieux la réalité physique que l'autre, nous essaierons de répondre à cette question au vu des résultats expérimentaux, mais nous pouvons déjà dire, a priori, que si effectivement les hypothèses simplificatrices de CURL sont plus ou moins respectées, le modèle I.H. est sûrement très proche de la réalité. En effet en ne considérant que les expériences en réacteur fermé il est bien évident qu'il ne peut exister deux familles seulement de gouttes de concentration uniforme tendant vers une concentration moyenne, comme le laisse prévoir le modèle I.E.M. Le modèle I.H. plus réaliste prévoit l'apparition rapide de toute une suite de concentrations distinctes (figures 7.1 et 7.2).

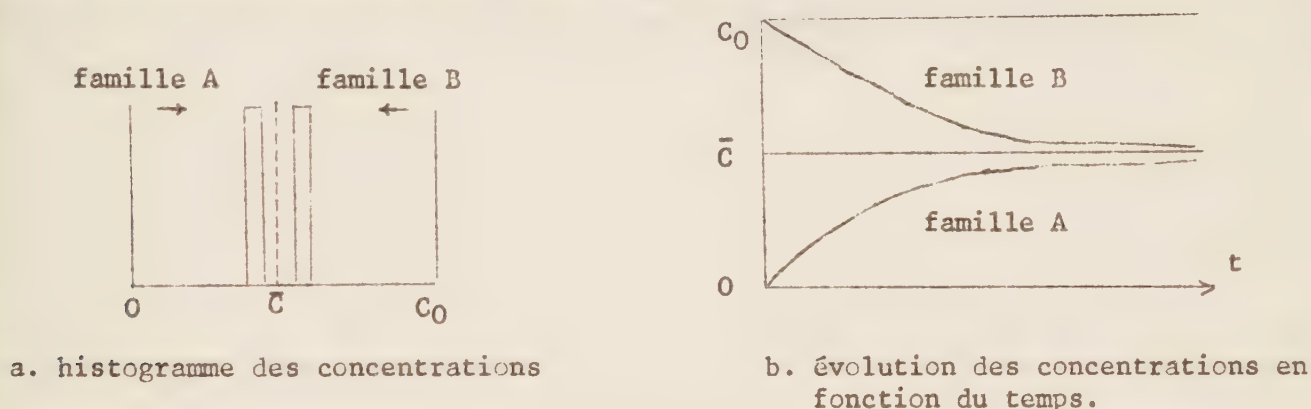


Figure 7.1. Processus d'évolution des concentrations des gouttes en réacteur fermé (modèle I.E.M.)

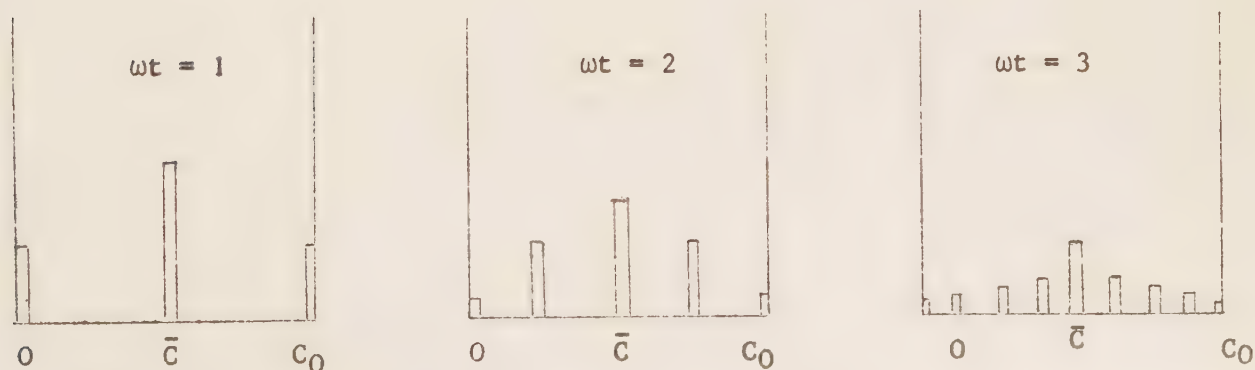


Figure 7.2. Evolution de l'histogramme des concentrations en fonction du temps (modèle I.H.)

Ceci étant posé il nous a paru intéressant de comparer les deux modèles en évaluant la variance de la distribution de concentrations stationnaire, observée dans des expériences du type 1 (échange de traceur entre deux familles de gouttes en régime permanent).

Il est possible de calculer analytiquement ces variances (annexe V)

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_0^2}{1 + \frac{\omega\tau}{2}} \quad \text{modèle I.H.} \quad (7.1)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_0^2}{1 + 2h\tau} \quad \text{modèle I.E.M.} \quad (7.2)$$

σ_0^2 est la variance de la distribution que l'on observerait en l'absence d'interaction. Pour un même temps de passage les variances sont identiques si l'on pose $h = \omega/4$; cette relation est importante dans la mesure où les calculs effectués à partir du modèle I.E.M. peuvent être interprétés en termes de fréquence d'interaction. Cette équivalence théoriquement valable pour les expériences du type 1 a été vérifiée numériquement pour les expériences du type 2C (injection de réactifs séparés avec réaction infiniment rapide).

NOTATIONS RELATIVES A LA DEUXIEME PARTIE

A, B	: réactifs	
C	: concentration	mole/litre
C'AO, C'BO	: concentrations en A et B dans les débits d'alimentation en phase aqueuse	mole/litre
CAO, CBO	: concentrations en A et B ramenées à un débit d'alimentation unique	mole/litre
CO	: concentration en traceur inerte dans l'un des deux débits d'alimentation en phase aqueuse (expérience de type I)	mole/litre
I	: paramètre adimensionnel ($= \omega\tau$)	
M	: rapport stoechiométrique ($= C_{BO}/C_{AO}$)	
P	: nombre de classes de concentrations	
G, N	: nombre de gouttes présentes dans le réacteur	
GA, GB	: nombre de gouttes contenant du réactif A, ou B.	
NE	: nombre total de gouttes introduites dans le réacteur à chaque itération.	
Z	: avancement	
a	: fraction de volume de la phase dispersée	
b	: paramètre adimensionnel ($= h\tau$)	
h	: coefficient de transfert fictif	minute ⁻¹
i, j, k	: indice de classes de concentrations	
ni	: nombre de gouttes dans la classe i	
nE,i	: nombre de gouttes de la classe i introduites dans le réacteur à chaque itération	
r	: vitesse de réaction	mole/litre/minute
x, y	: concentrations réduites ($x = C_A/C_{AO}$, $y = C_B/C_{BO}$)	
Δn_i	: variation de n_i entre t et $t + \Delta t$	
Δn_i°	: variation partielle de n_i entre t et $t + \Delta t$	
Δt	: intervalle de temps	minute
γ	: concentration réduite ($= C/C_O$)	
σ^2	: variance de la distribution des concentrations	

σ_0^2	: variance de la distribution des concentrations en l'absence d'interaction	
τ	: temps de passage	minute
ω	: fréquence d'interaction	minute ⁻¹
$\mathcal{M}(\alpha, \beta)$	: $\mathcal{M} = \alpha$ si $\alpha < \beta$; $\mathcal{M} = \beta$ si $\alpha > \beta$	
$p(\gamma)$	: densité de probabilité	

TABLE DES ANNEXES DE LA DEUXIEME PARTIE

- ANNEXE III . Procédure de simulation numérique par le modèle I.H.
(expérience de type 2C)
- ANNEXE IV . Procédure de simulation numérique par le modèle I.E.M.
(cas particulier où h devient infini)
- ANNEXE V . Calcul des variances des distributions de concentrations par
les modèles I.H. et I.E.M. (expérience du type 1)

TROISIEME PARTIE

Résultats expérimentaux

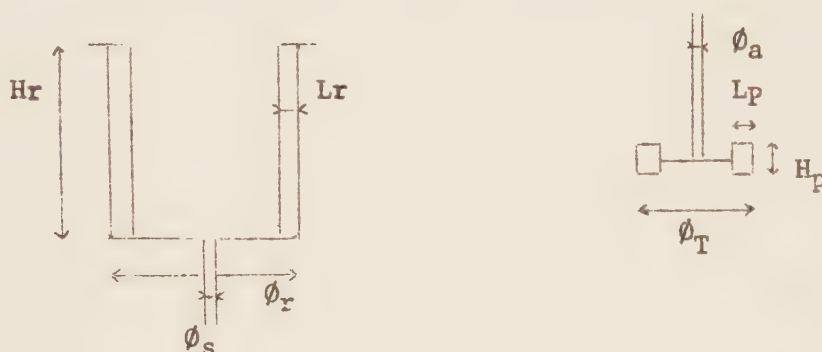
- CHAPITRE 8 . Le montage expérimental
- CHAPITRE 9 . Etude des distributions des temps de séjour dans le réacteur expérimental.
- CHAPITRE 10 . Mesure de la distribution des concentrations individuelles des gouttes d'une suspension liquide-liquide en régime permanent.
- CHAPITRE 11.A. . Mesure de la fréquence d'interaction dans une suspension liquide-liquide au moyen d'une réaction chimique : Choix et étude de la réaction chimique.
- CHAPITRE 11.B. . Mesure de la fréquence d'interaction dans une suspension liquide-liquide au moyen d'une réaction chimique : Résultats expérimentaux en réacteur agité continu.
- CHAPITRE 12 . La mesure de la fréquence d'interaction. Travaux antérieurs.
- CHAPITRE 13 . Conclusion générale.
- TABLE DES ANNEXES de la troisième partie.

CHAPITRE 8

LE MONTAGE EXPERIMENTAL

A. Le réacteur utilisé est un réacteur cylindrique à fond plat équipé d'un système de huit chicanes verticales. Les parois latérales du réacteur, en verre, sont rendues hydrophobes par traitement au Dryfilm*. Le fond du réacteur et les chicanes sont en Téflon. L'alimentation du réacteur s'effectue par le haut, la sortie par le bas.

L'agitateur est constitué par une turbine à six pales en acier inoxydable entraînée par un moteur universel à vitesse réglable par alternostat.



a) Réacteur : diamètre du réacteur $\phi_r = 103 \text{ mm}$ b) Turbine :

hauteur du réacteur $H_r = 125 \text{ mm}$

Largeur des chicanes $L_r = 10 \text{ mm}$

diamètre de l'orifice de sortie $\phi_s = 7 \text{ mm}$

volume = 1000 cc

diamètre de l'axe $\phi_a = 10 \text{ mm}$

diamètre de la turbine $\phi_T = 51,5 \text{ mm}$

hauteur des pales $H_p = 13 \text{ mm}$

largeur des pales $L_p = 10 \text{ mm}$

L'espace entre le disque de la turbine et le fond du réacteur est de 40 mm.

Figure 8.1. Le réacteur expérimental.

B. L'alimentation en liquide organique est réglée par une cuve à niveau constant en laiton dont le conduit terminal en acier inoxydable, de diamètre intérieur variable (1 à 3 mm), débouche au sein du liquide. Ce dernier, mélange de kérosène et de tétrachlorure de carbone de densité sensiblement égale à 1, est soutiré dans un bac de 30 litres au moyen d'une pompe centrifuge. Le kérosène utilisé est du kérosène R de la Société SHELL, de densité 0.788, à 15 % d'aromatiques ; le tétrachlorure de carbone est un produit RHONE-POULENC, qualité technique de densité 1.595.

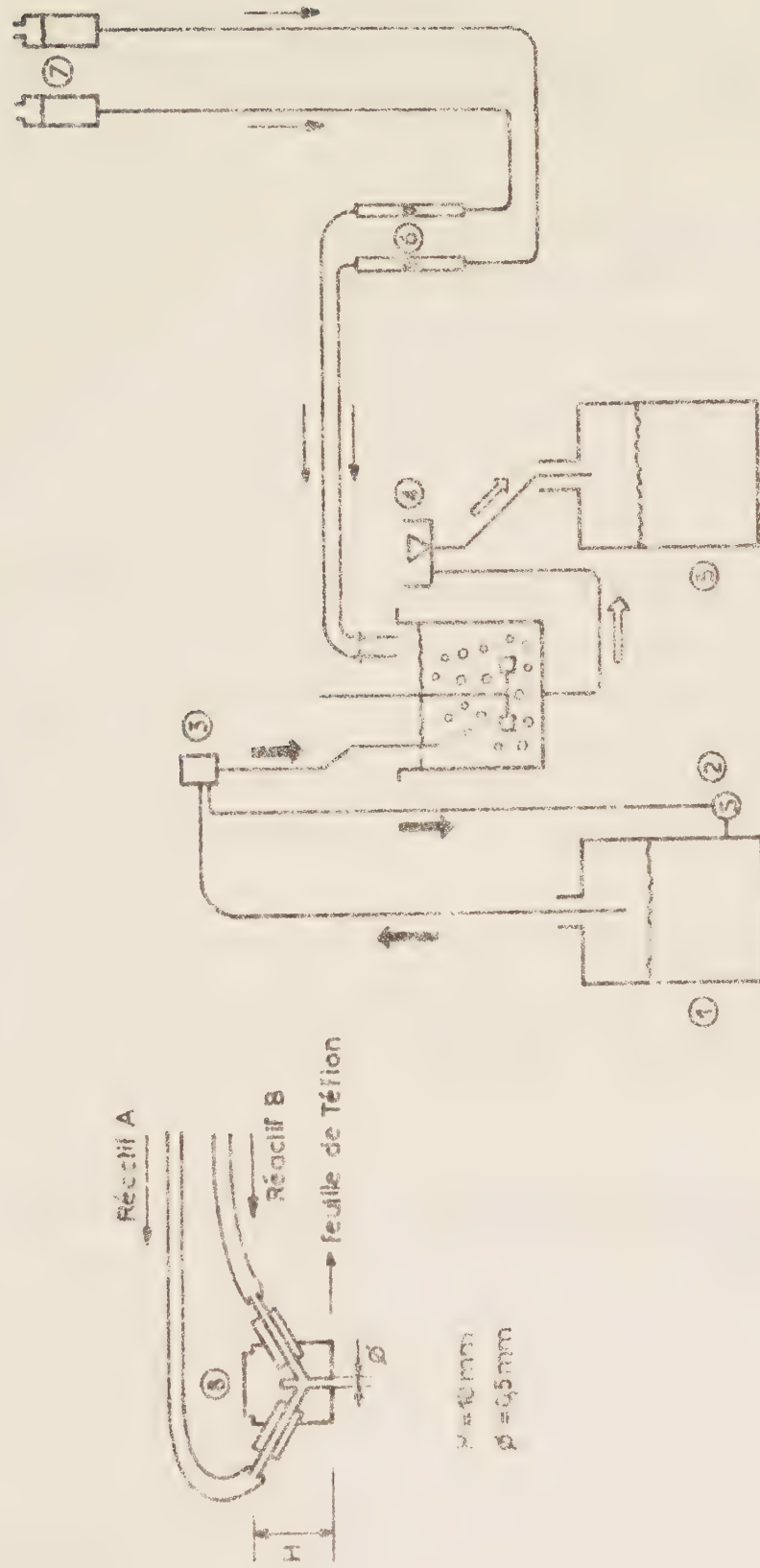
L'alimentation en phase aqueuse obtenue à partir de flacons en charge de 300 cc, est réglée par des rotamètres ; les conduits d'alimentation en polymère "Rhodorsil" de 2,5 mm de diamètre intérieur, débouchent 2 cm au-dessus de la surface libre du liquide. Pour les expériences avec réactifs prémélangés nous utilisons un micromélangeur en acier inoxydable (voir figure 8.2).

Le niveau du fluide dans le réacteur est maintenu constant par un déversoir latéral en acier inoxydable.

L'ensemble du montage est schématisé sur la figure 8.2.

* Dryfilm : mélange de 5 % de différents chlorosilanes dans l'éther de pétrole.

Figure 8.2. : Schéma du montage expérimental.



- ① Bac d'alimentation en liquide organique
- ② Pompe centrifuge
- ③ Cuve à niveau constant
- ④ Déversoir

- ⑤ Bac de récupération
- ⑥ Rotamètres
- ⑦ Flacons de réactifs
- ⑧ Micromélangeur en acier inoxydable

CHAPITRE 9

ETUDE DES DISTRIBUTIONS DES TEMPS DE SEJOUR DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL

Toutes nos expériences sont effectuées en supposant que dans notre réacteur la phase continue et la phase dispersée sont parfaitement macromélangées. Si les mesures effectuées sur la phase continue ont confirmé notre hypothèse, les mesures effectuées sur la phase dispersée, assez imprécises, ne nous ont pas permis de conclure d'une manière catégorique, sans infirmer cependant notre hypothèse. Les densités des deux phases étant sensiblement égales, nous admettrons donc dans la suite de notre travail que les distributions des temps de séjour des deux constituants de la suspension sont identiques.

1- MESURE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DE LA PHASE CONTINUE

Cette mesure a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre équipé d'une cuve d'analyse fonctionnant en continu (figure 9.1). L'appareil enregistre la variation de transmission lumineuse du kérosène* consécutive à l'injection d'une petite quantité d'iode dissoute auparavant dans 10 cc de kérosène* de composition analogue à celui qui circule dans le réacteur (voir en annexe VI le principe de la mesure spectrophotométrique de l'iode en solution dans le kérosène*).

Les mesures effectuées dans ces conditions ont toujours donné une exponentielle pure comme réponse à une injection impulsion de traceur. La constante de temps de cette exponentielle était bien égale à V/Q (V étant le volume du réacteur et Q le débit de sortie). Nous donnons en Annexe VII un exemple de mesure de la distribution des temps de séjour de la phase continue.

2- MESURE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DE LA PHASE DISPERSEE

Le principe de la mesure est le suivant : le kérosène* circulant en régime permanent, nous injectons un petit volume d'eau salée à l'instant $t = 0$; à la sortie nous recueillons la phase dispersée dans un décanteur muni d'une sonde conductimétrique qui permet de suivre la vitesse d'accumulation du traceur (voir figure 9.2). La densité du mélange organique est ajustée pour la circonstance à 0.95.

Les mesures effectuées et dépuillées selon la méthode décrite à l'annexe VIII nous permettraient de conclure avec moins de 5 % d'erreur sur la valeur du temps de passage que la phase dispersée est parfaitement macromélangée. Le principe de la méthode elle-même est pourtant critiquable en ce sens que nous injectons le traceur aqueux dans du kérosène* limpide ; en toute rigueur il faudrait alimenter également en eau pure pour obtenir un système diphasé au moment de l'injection ; malheureusement les essais dans cette voie ne nous ont pas permis de faire des mesures assez précises pour être retenues ; la dispersion

des résultats atteignant 25 % pour la valeur du temps de passage (voir annexe VIII)

3- REMARQUES ET CONCLUSION

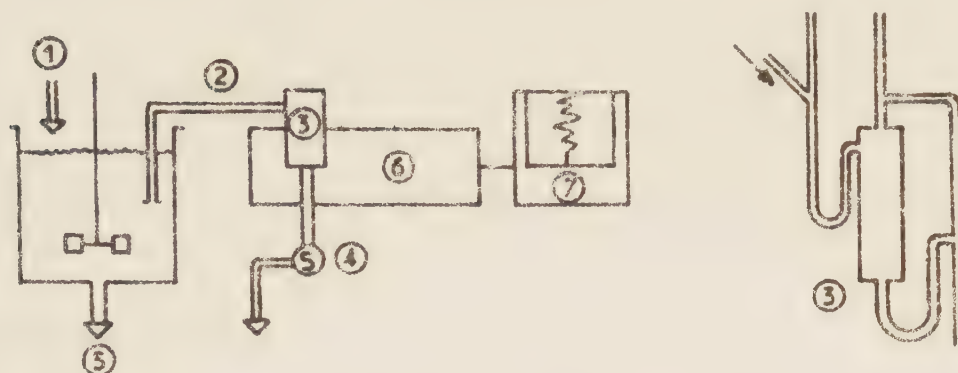
Les mesures de distribution de temps de séjour que nous avons effectuées l'ont été dans une optique particulière : nous partions de l'hypothèse que le réacteur était parfaitement agité et nous cherchions ensuite à vérifier cette hypothèse. Nous insistons sur ce point pour justifier les méthodes de prélèvement décrites sur les figures 9.1 et 9.2.

En effet une mesure de distribution de temps de séjour rigoureuse doit s'effectuer en analysant le fluide à la sortie du réacteur et non en un endroit quelconque comme nous le faisons.

En revanche si effectivement le réacteur est parfaitement agité, la concentration dans tout le réacteur est uniforme; le fait de mesurer effectivement une distribution de temps de séjour de la forme $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ ($\tau = V/Q$) justifie donc notre méthode a posteriori.

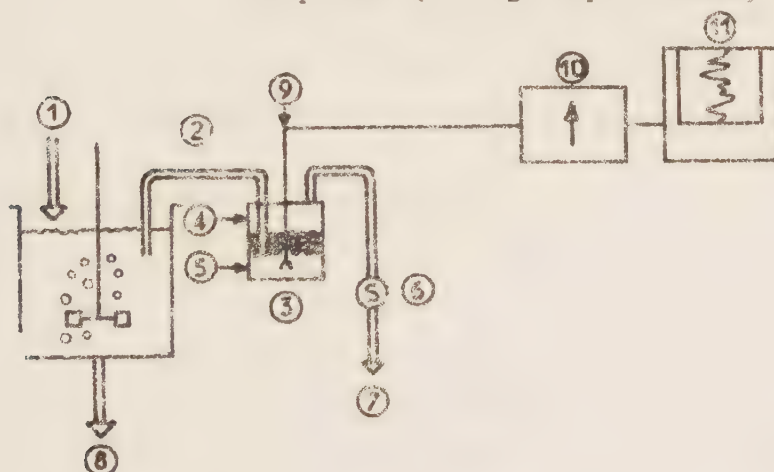
* Pour ne pas alourdir l'exposé nous désignerons par le terme kérosène*, le mélange kérosène-tétrachlorure de carbone de densité sensiblement égale à 1.

Figure 9.1. : Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase continue (montage expérimental).



- | | |
|---|---------------------------------|
| ① Alimentation en kérosène* | ⑤ Sortie principale du réacteur |
| ② Circuit du prélèvement | ⑥ Spectrophotomètre |
| ③ Cuve de mesure | ⑦ Enregistreur |
| ④ Pompe de prélèvement (pompe centrifuge en acier inoxydable) | |

Figure 9.2. : Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase dispersée (montage expérimental)



- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| ① Alimentation | ⑦ Conduit d'évacuation |
| ② Conduit de prélèvement | ⑧ Sortie principale du réacteur |
| ③ Décanteur | ⑨ Sonde conductimétrique |
| ④ Phase légère (Kérosène*) | ⑩ Conductimètre |
| ⑤ Phase lourde (eau salée) | ⑪ Enregistreur |
| ⑥ Pompe de prélèvement | |

CHAPITRE 10

MESURE DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS

INDIVIDUELLES DES GOUTTES D'UNE SUSPENSION LIQUIDE-LIQUIDE EN REGIME PERMANENT

1- PRINCIPE DE LA MESURE

Le réacteur est alimenté par deux courants de phase aqueuse dont l'un est porteur d'un traceur (expérience du type 1). Lorsque le régime permanent est atteint, nous prélèbons au moyen d'une pipette un échantillon de la suspension ; les gouttes sont ensuite isolées et leurs concentrations individuelles en traceur mesurées par une méthode conductimétrique. La distribution de concentrations permet soit à l'aide du modèle I.H, soit à l'aide du modèle I.E.M. de remonter à la fréquence d'interaction ω , ou au paramètre h .

2- REALISATION EXPERIMENTALE

Les gouttes sont recueillies dans le réacteur avec une pipette dont la paroi intérieure a été rendue hydrophobe par traitement au "Dryfilm". L'échantillon ainsi récupéré est rapidement étalé dans une boîte de Petri contenant de l'huile de paraffine qui, grâce à sa grande viscosité empêche les gouttes de rouler les unes sur les autres et de coalescer. Après avoir mesuré son diamètre au microscope nous recueillons chaque goutte au moyen d'un grain de solide absorbant : le traceur contenu dans le grain est ensuite mis en solution dans un volume connu d'eau pure. La mesure conductimétrique de la solution permet, compte tenu du volume initial de la goutte, de remonter à sa concentration.

3- CRITIQUE DE LA METHODE EXPERIMENTALE

La première critique portera sur la précision de la mesure conductimétrique. Les gouttes ont un volume de l'ordre de 10^{-6} cm^3 , le traceur contenu étant ensuite dilué dans un volume de 1 cm^3 , la conductivité de la solution finale est seulement cinq à six fois celle de l'eau de dilution. La courbe d'étalonnage jointe (figure 10.1) nous permet cependant de constater que les mesures sont parfaitement possibles à condition de prendre des précautions pour éviter la contamination de la solution.

La deuxième critique portera sur la mesure des diamètres des gouttes, mesure entachée d'une erreur de 5 à 10 % ; cette erreur qui se répercute sur la mesure du volume, fait que si nous mesurons les concentrations d'un ensemble de gouttes provenant d'une même solution nous obtenons une certaine dispersion autour de la valeur moyenne, dispersion dont il faudra tenir compte lors de l'exploitation des résultats expérimentaux.

Enfin la troisième critique portera sur la représentativité de l'échantillon vis-à-vis de la population totale présente dans le réacteur ; par précaution l'échantillon expérimental est constitué de 100 à 150 gouttes provenant de trois prélèvements successifs. La moyenne des concentrations mesurées en parfait accord avec la concentration moyenne prévue par des mesures annexes, la cohérence des résultats d'expériences correspondant à des temps de passage différents constituent pour nous autant de vérifications encourageantes de la validité de la mesure.

De toute façon il est matériellement impossible, et c'est une des limites de la méthode, de procéder à la mesure des concentrations de plus de deux cents gouttes. La durée nécessaire à une telle mesure ne permet plus de garantir la parfaite conservation de l'échantillon.

4- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué trois expériences correspondant à trois temps de passage différents ; les autres conditions, telles l'agitation, le rapport de phase sont demeurées inchangées. Le paramètre expérimental utilisé pour l'exploitation des résultats est l'écart-type de la distribution ; cet écart-type est corrigé pour éliminer l'effet dû à la dispersion sur les mesures des diamètres (voir calculs annexe IX) ; nous en déduisons ensuite une valeur de ω et h à partir des formules (7.1) et (7.2).

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_0^2}{1 + \frac{\omega\tau}{2}} \quad (7.1) \text{ (modèle I.H.)}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_0^2}{1 + 2h\tau} \quad (7.2) \text{ (modèle I.E.M.)}$$

Les résultats sont rassemblés sur le tableau 10.1

n° d'expérience	τ (minute)	σ^2 expérimental	σ^2 corrigé	h (min^{-1})	ω (min^{-1})
1	1.44	$3.34 \cdot 10^{-2}$	$3.07 \cdot 10^{-2}$	2.48	9.9
2	2.82	$1.82 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	2.68	10.7
3	1.10	$3.53 \cdot 10^{-2}$	$3.26 \cdot 10^{-2}$	3.03	12.1

Tableau 10.1.

Nous comparons sur les figures 10.2 et 10.3 les histogrammes expérimentaux et les histogrammes théoriques correspondants ; les histogrammes théoriques tracés tiennent compte de l'effet de dispersion signalé plus haut (voir le mode de calcul en annexe IX).

Si nous comparons les distributions théoriques I.E.M. et I.H. correspondant au même écart-type (figures 10.2 et 10.3) nous constatons une différence fondamentale de l'allure des histogrammes aux faibles et fortes concentrations : la courbe I.H. présente deux maximums secondaires pour $C = 0$ et $C = C_0$. Le profil de nos courbes expérimentales à dix classes de concentrations, ne nous permet malheureusement pas de trancher pour l'un ou l'autre des modèles, l'écart théorique étant inférieur aux incertitudes de mesure.

Nous faisons le point en annexe X sur les essais divers que nous avons effectués dans le domaine des mesures des concentrations individuelles.

5- CONCLUSIONS

Toutes les mesures de fréquences d'interaction effectuées jusqu'à ce jour ont été des mesures indirectes, notre méthode de mesure des concentrations individuelles des gouttes, se présente essentiellement comme un moyen direct de vérifier ou d'étalonner les autres méthodes ; c'est d'ailleurs dans le but de contrôler nos résultats ultérieurs (expériences de type 2) que nous l'avons développée ; son côté fastidieux semble à l'heure actuelle interdire son utilisation pour la mesure systématique de fréquences d'inter-

Figure 10.1. : Variation de la conductance en fonction de la concentration
en acide dans la solution ($C_0 \sim 6 \text{ N}$)

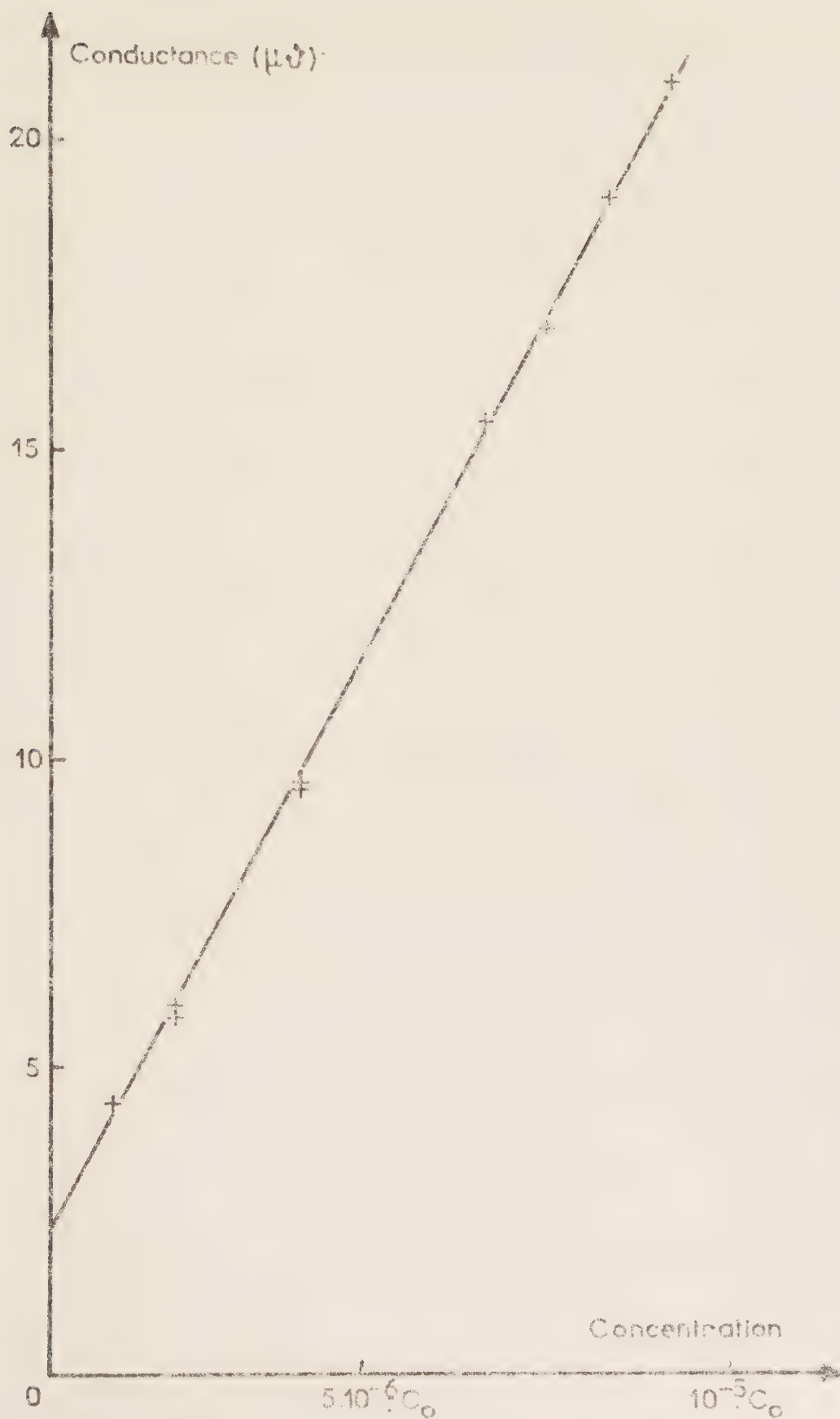


Figure 10.2. : Histogrammes de concentrations en régime permanent

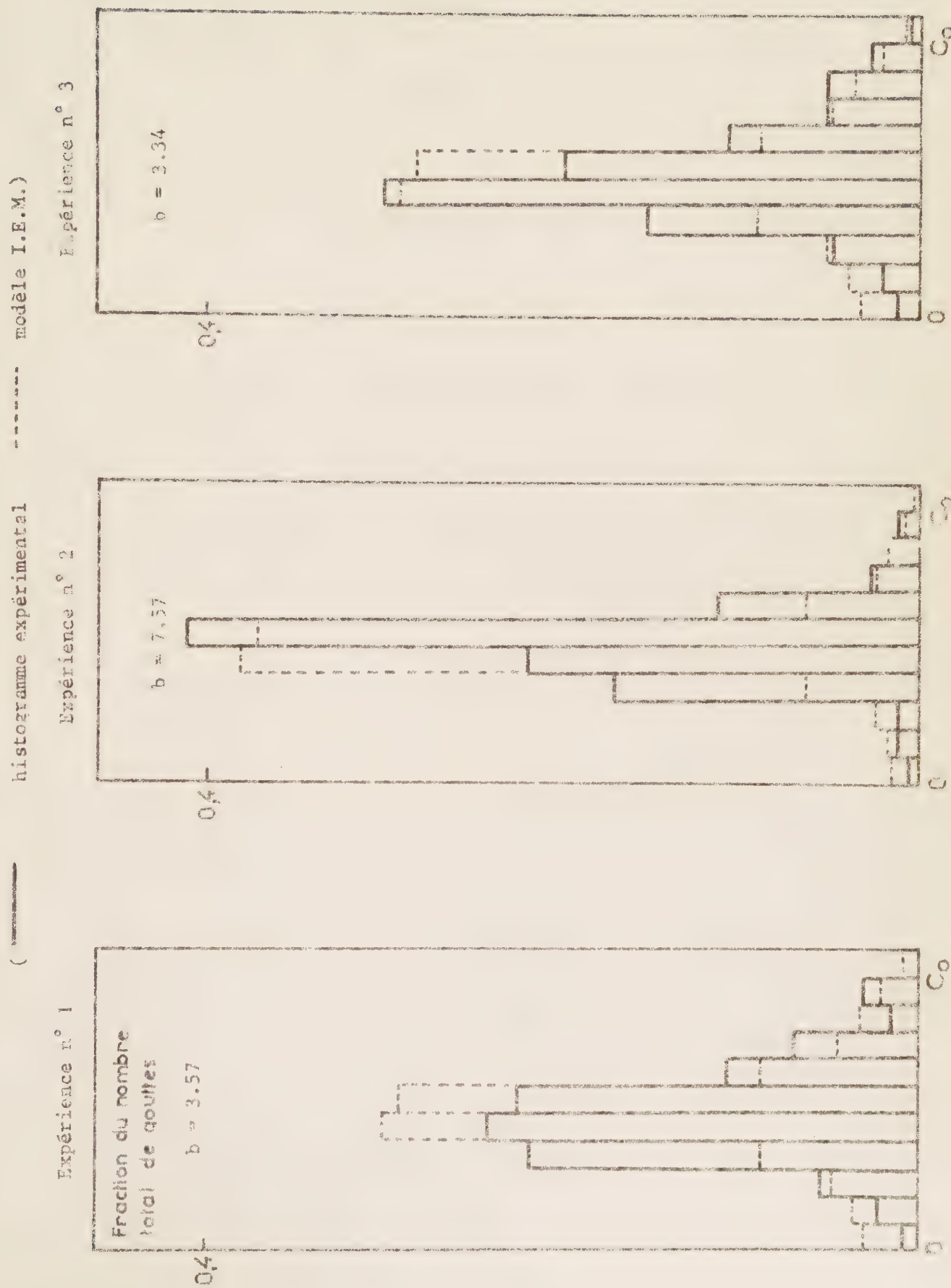


Figure 10.3. : Histogrammes de concentrations en régime permanent



CHAPITRE 11 A.

MESURE DE LA FREQUENCE D'INTERACTION DANS UNE SUSPENSION LIQUIDE-LIQUIDE

AU MOYEN D'UNE REACTION CHIMIQUE - CHOIX ET ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE -

1- CHOIX DE LA REACTION CHIMIQUE

Pour illustrer les expériences du type "2", qui consistent à mettre en oeuvre une réaction chimique dans la phase dispersée, nous avons choisi la réaction des ions iodures et des ions iodates :



Cette réaction présente les avantages suivants :

- elle ne s'accompagne pas de réactions parasites et sa stoechiométrie est bien établie.
- sa vitesse est réglable dans un large domaine par l'intermédiaire de l'acidité du milieu.
- son avancement peut être suivi facilement grâce à l'apparition de l'iode qui dans les conditions expérimentales est extrait immédiatement par la phase continue où nous pouvons le doser par spectrophotométrie.

En revanche la cinétique de la réaction n'est pas simple ; si ABEL ^[12] et WRONSKA ^[13] ont trouvé qu'en milieu dilué, exempt de tampon, la loi de vitesse est de la forme :

$$r = k [\text{H}^+]^2 [\text{I}^-]^2 [\text{IO}_3^-] \quad (11.1)$$

BARTON et Coll. ^[14] ont mis en évidence une catalyse nucléophile lorsqu'on opère en présence d'ions phosphates ou d'ions carboxyliques (B^-) ; dans ce cas la loi de vitesse est de la forme :

$$r = \left(k + \frac{k_1 [\text{B}^-]}{1 + k_2 [\text{I}^-]} \right) [\text{H}^+]^2 [\text{I}^-]^2 [\text{IO}_3^-] \quad (11.2)$$

Nous-même utilisons dans nos expériences un tampon acide citrique-soude très concentré et il est logique de penser à utiliser une loi de la forme (11.2) ; après maints tâtonnements nous avons pu interpréter nos résultats expérimentaux par une loi de vitesse de la forme

$$r = \frac{k'}{1 + k'' [\text{I}^-]} [\text{I}^-]^2 [\text{IO}_3^-] \quad (11.3)$$

Le pH de la solution étant stabilisé par la solution tampon nous avons inclus le terme $[\text{H}^+]^2$ dans la constante k' .

2- METHODE EXPERIMENTALE

Dans le réacteur expérimental où le conduit de sortie a été fermé, nous introduisons environ 1000 cc de kérosène* ; l'agitation est produite dans les mêmes conditions que pour les expériences en régime permanent par une turbine à 6 pales tournant à 450 tr/minute. A l'instant $t = 0$, nous versons dans un b  cher contenant un volume v_1 de solution d'iodate, un volume v_2 de solution d'iodure ; l'ensemble est vers   immédiatement dans le réacteur expérimental où s'effectue la dispersion ; nous opérons de telle manière que le rapport de phase est sensiblement constant et égal à 5 %.

Les solutions de réactifs que nous utilisons ont les compositions suivantes :

Solution d'iodate	$\left\{ \begin{array}{l} 4.672 \times 10^{-2} \text{ mole/litre d'iodate de potassium} \\ 1 \text{ mole/litre d'acide citrique} \\ 1.5 \text{ mole/litre de soude} \end{array} \right.$
Solution d'iodure	$\left\{ \begin{array}{l} 2.048 \times 10^{-1} \text{ mole/litre d'iodure de potassium} \\ 1 \text{ mole/litre d'acide citrique} \\ 1.5 \text{ mole/litre de soude} \end{array} \right.$

Le ph de chacune des solutions est ainsi fixé théoriquement à 5.0.

La mesure consiste à prélever à intervalles réguliers, au moyen d'une seringue munie d'un filtre constitué par du coton hydrophile, un volume d'environ 2 cc de suspension ; les gouttes de phase aqueuse sont piégées par le filtre et nous obtenons dans le réservoir de la seringue une solution limpide de kérosène* chargée en iode que nous dosons par spectrophotométrie. Les concentrations en iode ainsi obtenues ($C_{I_2}(t)$) sont norm  es par la valeur de la concentration maximale obtenue lorsque la réaction est terminée ($C_{I_2}(\infty)$) ; le rapport $C_{I_2}(t) / C_{I_2}(\infty)$ caractérise l'avancement de la réaction.

La période de mise sous forme de gouttes du volume réactionnel dure quelques secondes et il est logique de se demander si ce phénomène ainsi que l'existence d'un transfert de l'iodo de la phase aqueuse vers la phase organique ne vont pas perturber les mesures ; en général pour des raisons matérielles nous n'effectuons le premier prélèvement qu'à $t = 15$ secondes ; des mesures effectuées à des vitesses d'agitation inférieures à 450 tr/minute, (   savoir 350 tr/minute) ont donné le même résultat pour le premier prélèvement et a fortiori pour les prélèvements suivants. Nous en avons déduit que le transfert n'était pas limitatif dans les conditions expérimentales et que le phénomène transitoire de mise sous formes de gouttelettes devait être très rapide ; d'ailleurs ce dernier phénomène est beaucoup moins sensible en régime permanent où les réactifs sont introduits goutte à goutte ; les courbes expérimentales dont la partie initiale est extrapolée théoriquement (hypothèse de la dispersion immédiate) pourront donc être utilisées dans les calculs relatifs aux réactions mises à oeuvre dans un réacteur ouvert.

3- RESULTATS

Finalement en faisant la synthèse d'expériences correspondant à des rapports $[I^-]/[IO_3^-]$ différents nous avons établi la loi de vitesse suivante (cf. figures 11.A.1 et 11.A.2)

$$r = \frac{k'}{1 + k'' [I^-]} [IO_3^-] [I^-]^2$$

$$k' = 698 \text{ mole}^{-2} \text{ minute}^{-1}$$

$$k'' = 25.2 \text{ mole}^{-1}$$

Température comprise entre 18.5° C et 19.5° C. (Les résultats expérimentaux détaillés sont rassemblés à l'annexe XI)

Le réacteur n'étant pas thermostaté nous avons remarqué que lorsque la turbine d'agitation tournait à 450 tr/minute, l'augmentation de température du fluide, produite par cette agitation était de 1° C au bout de trente minutes ; l'énergie d'activation de la réaction étant de l'ordre de 5 kcal/mole, et la réaction pouvant être considérée comme terminée au bout de quinze minutes, l'erreur introduite est parfaitement négligeable vis-à-vis des erreurs de mesure. En régime permanent l'effet est encore plus faible par suite des temps de passage assez courts du fluide dans le réacteur. Par contre ce phénomène d'échauffement parasite devient appréciable dès qu'on atteint une agitation de l'ordre de 800 tr/minute et il devient alors impossible d'assimiler le réacteur à un réacteur isotherme.

4- CONCLUSIONS

Il nous est difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature car nos conditions opératoires (force ionique de l'ordre de 2.0, fortes concentrations initiales en iodure et iodate) n'ont jamais été utilisées pour des mesures cinétiques.

Nous donnons à titre indicatif les résultats de BARTON et Coll. ^[14] relatifs à différentes solutions tampons (tableau 11.A.1)

B ⁻	Force ionique	k (mole ⁻⁴ minute ⁻¹)	k ₁ (mole ⁻⁵ minute ⁻¹)	k ₂ (mole ⁻¹)
Cl CH ₂ CO ₂ ⁻	1.0	1.98 × 10 ¹⁰	1.02 × 10 ¹¹	0
H ₂ PO ₄ ⁻	1.0	1.80 × 10 ¹⁰	1.02 × 10 ¹¹	0
H PO ₄ ⁻	1.0	1.80 × 10 ¹⁰	5.64 × 10 ¹¹	0
Cl (CH ₂) ₂ CO ₂ ⁻	1.0	2.46 × 10 ¹⁰	1.92 × 10 ¹¹	75
CH ₃ CO ₂ ⁻	1.0	2.46 × 10 ¹⁰	3.66 × 10 ¹¹	54

Tableau 11.A.1. Résultats expérimentaux de BARTON et Coll.

Nous pouvons tout d'abord considérer dans notre propre expression des vitesses que le terme $(1 + k'' [I^-])$ est un terme correctif compris entre 1 et 6 et chercher à estimer la constante "k" vraie de la réaction :

nous trouvons $k = \frac{k'}{[H^+]^2} \neq 700.10^{10}$ au lieu de $2.10^{10} \text{ mole}^{-4} \text{ minute}^{-1}$.

Inversement nous pouvons considérer dans la formule (11.2) que le terme k est négligeable devant $\frac{k_1 [B^-]}{1 + k_2 [I^-]}$ et chercher à estimer la constante k_1 vraie de la réaction catalysée :

nous trouvons $k_1 \neq 70.10^{11}$ au lieu de 5.10^{11} pour la plus grande des valeurs mesurée par BARTON (tableau 11.A.1). Il semblerait donc que la deuxième hypothèse est la plus vraisemblable mais ces comparaisons sont très approchées, nous en convenons, ne serait-ce que parce que nous n'avons pas remplacé les concentrations par les activités. Nous admettrons donc en conclusion que notre loi de vitesse si elle conserve les ordres 1 et 2 par rapport à l'iodate et l'iodure, ordres généralement admis par les auteurs, comporte cependant un terme essentiellement phénoménologique ($k' / (1 + k'' [I^-])$) qui dans nos conditions opératoires nous permet de rendre compte des expériences en réacteur fermé.

Figure 11.A.1. : Avancement de la réaction chimique Iodure-Iodate en réacteur fermé.

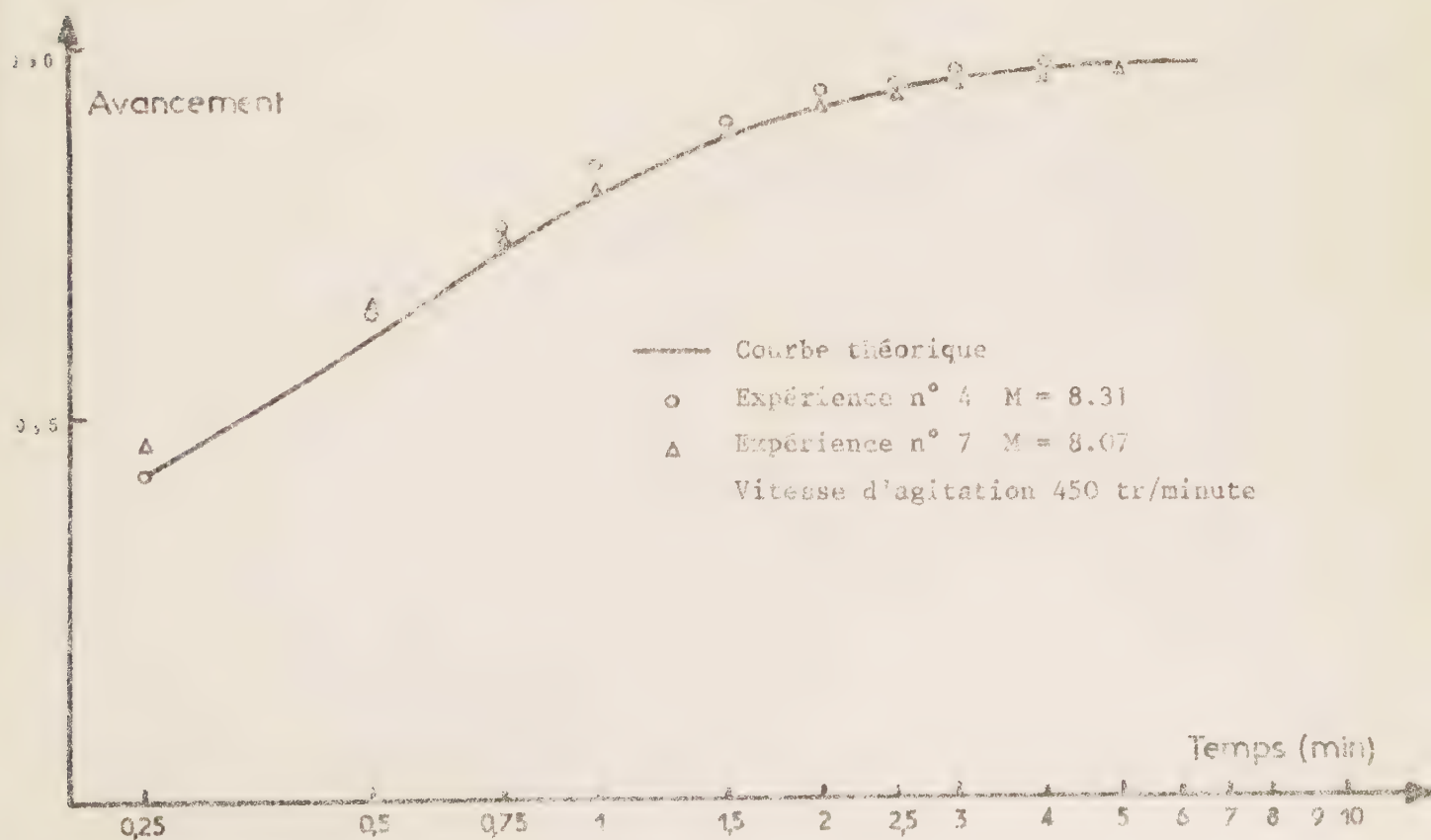
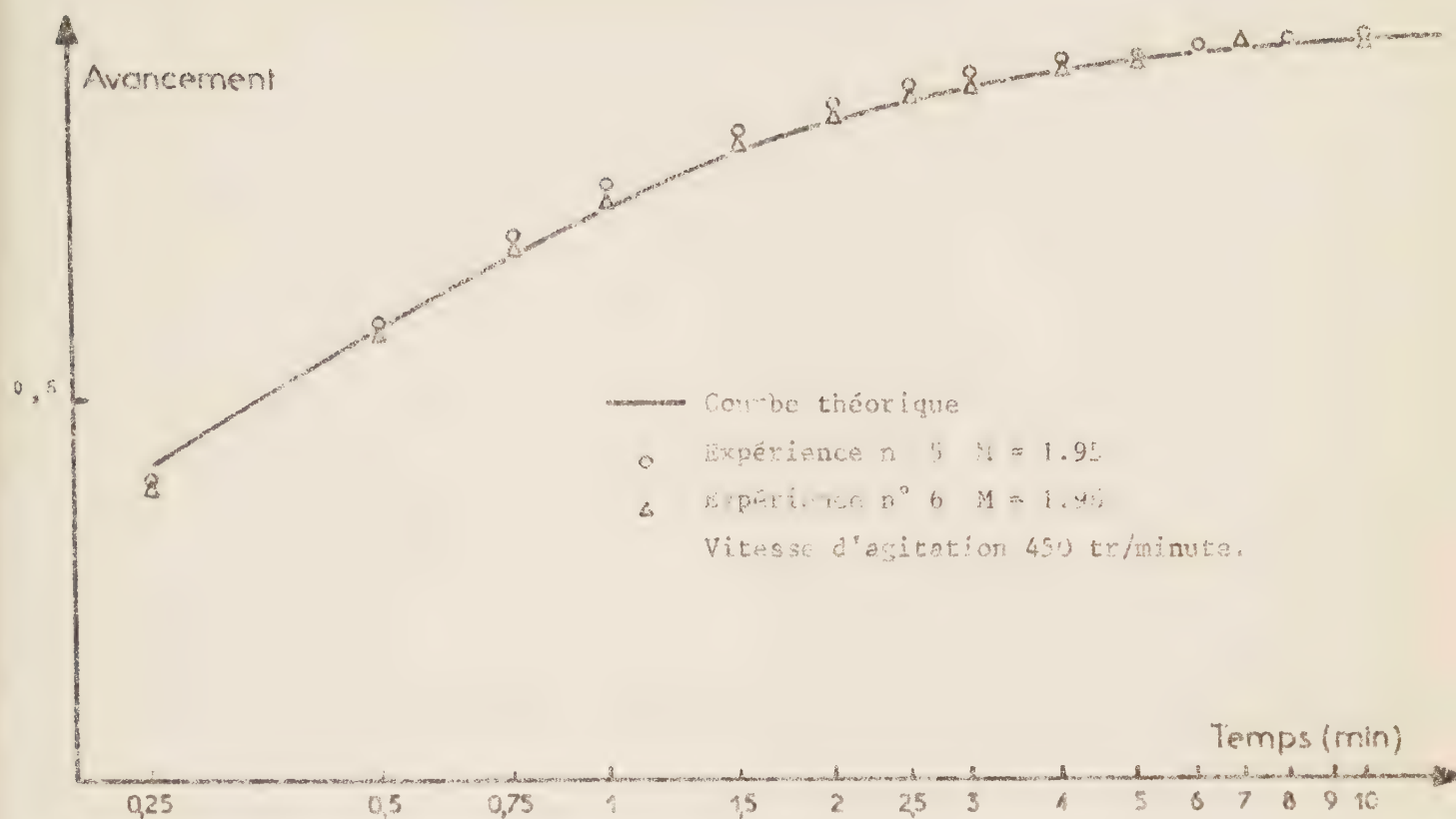
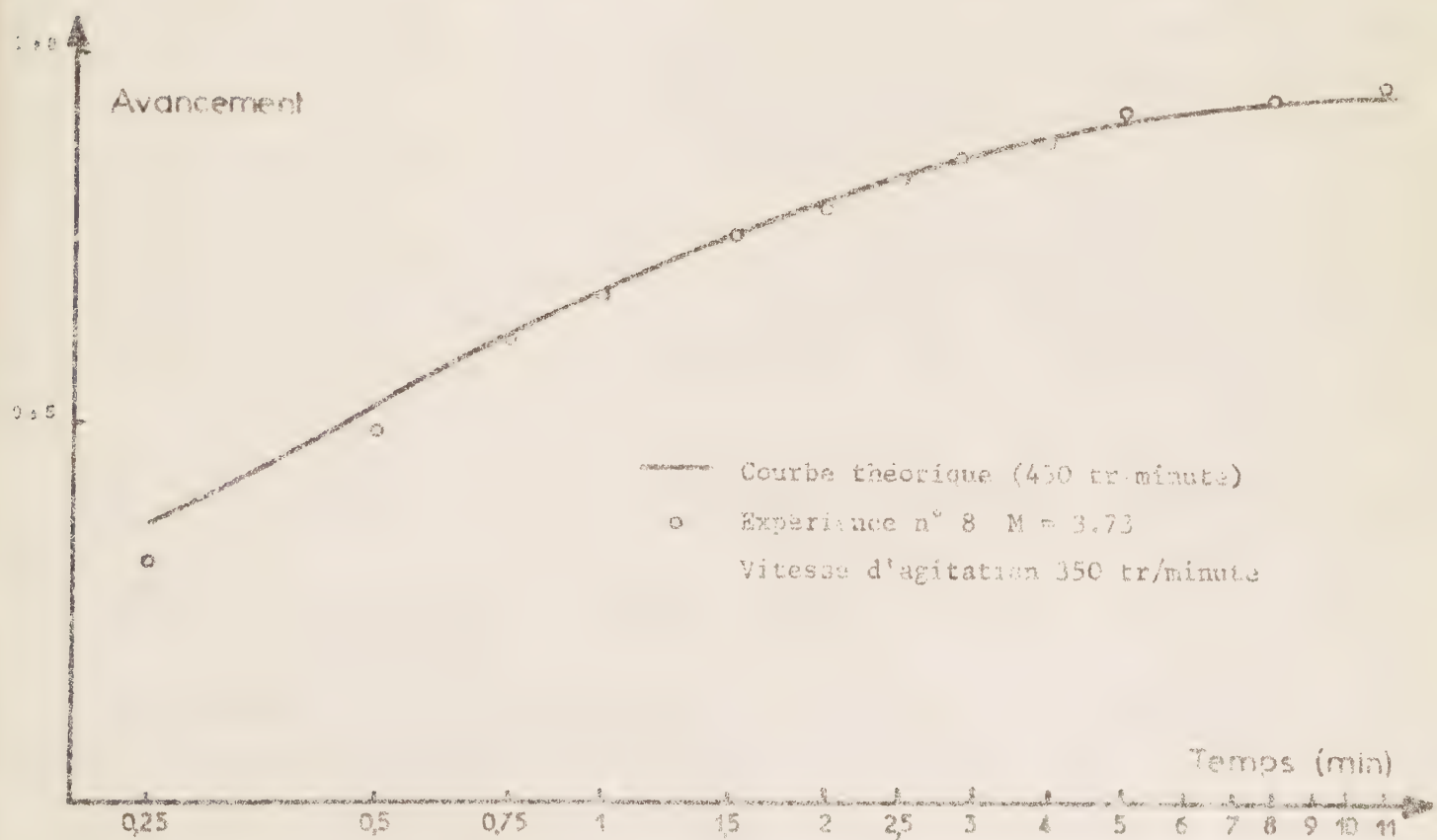
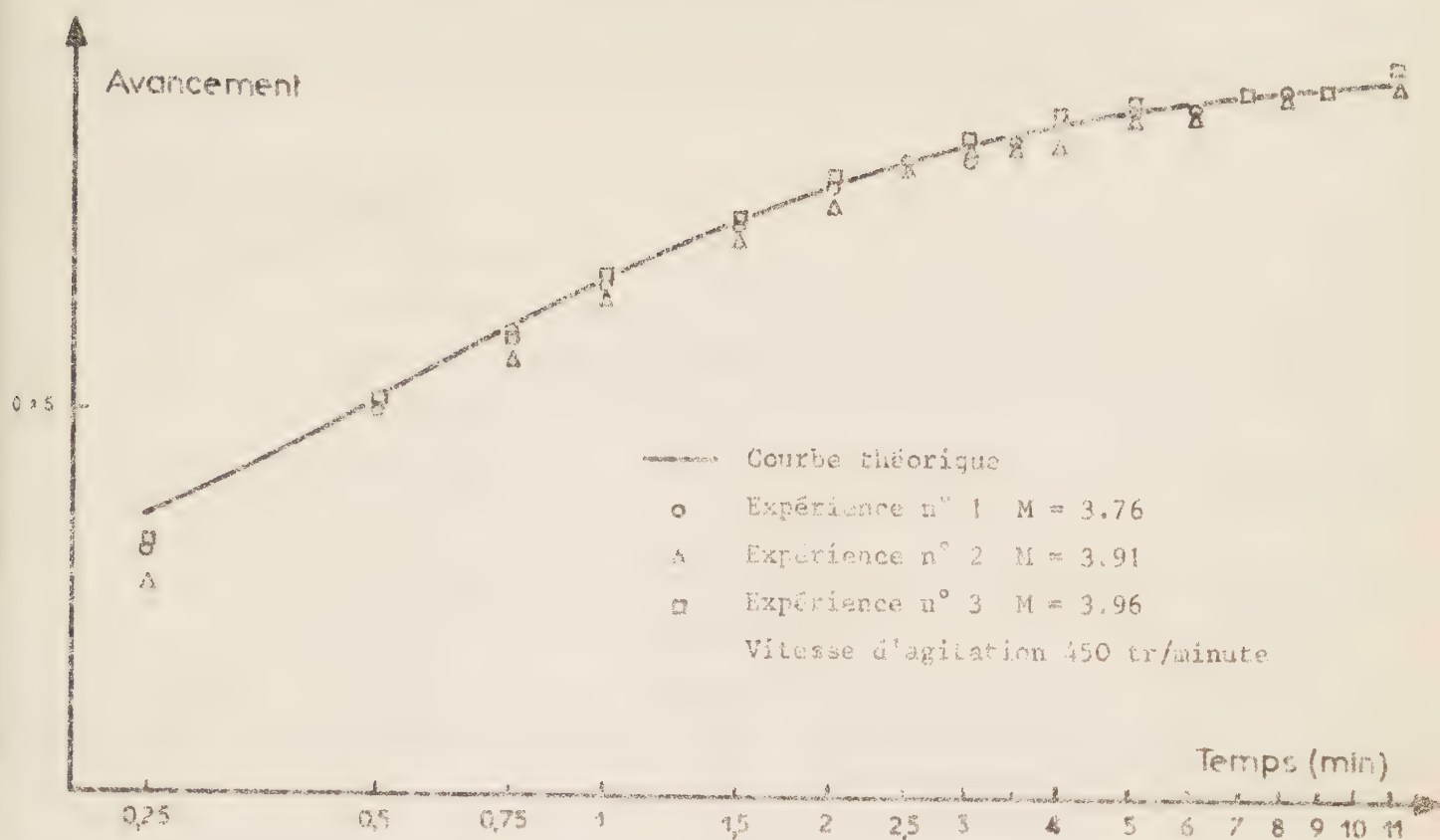


Figure 11.A.2. : Avancement de la réaction chimique Iodure-Iodate en réacteur fermé.



CHAPITRE 11 B

MESURE DE LA FREQUENCE D'INTERACTION DANS UNE SUSPENSION LIQUIDE-LIQUIDE

AU MOYEN D'UNE REACTION CHIMIQUE - RESULTATS EXPERIMENTAUX EN REACTEUR AGITE CONTINU -

1 - METHODE EXPERIMENTALE

Les expériences relatives à ce chapitre sont de trois types :

- Expérience de type 2A : Alimentation du réacteur par deux courants de réactifs, iodure et iodate, prémélangés juste avant l'introduction dans le réacteur (réaction lente)
- Expérience de type 2B : Alimentation du réacteur par deux courants de réactifs séparés (réaction lente)
- Expérience de type 2C : Alimentation du réacteur par deux courants de réactifs séparés (réaction rapide).

La vitesse de la réaction étant réglable par le pH de la solution, nous avons utilisé comme il est indiqué précédemment, une solution tampon acide citrique/soude pour les réactions lentes, une solution d'acide citrique à 1 mole/litre pour les réactions rapides.

Nous mesurons les concentrations en iode dans le kérosène* par prélèvement à la seringue (voir chapitre 11.A) et analyse spectrophotométrique ; ces concentrations sont ensuite normées par la concentration en iode obtenue en faisant évoluer le système en réacteur fermé, jusqu'à consommation totale du réactif en défaut stoechiométrique ; le rapport des concentrations ainsi obtenu caractérise l'avancement Z de la réaction.

L'iodate et l'iodure sont introduits dans le réacteur par deux courants de concentration C'_{AO} et C'_{BO} , de débits respectivement proportionnels à " a " et " $1-a$ ". Les concentrations, ramenées à un débit unique, sont $C_{AO} = a C'_{AO}$ et $C_{BO} = (1-a) C'_{BO}$. Etant donnée la stoechiométrie de la réaction, le bilan des réactifs en régime permanent s'écrit :

$$C_{AO} - \bar{C}_A = \frac{1}{5} (C_{BO} - \bar{C}_B) \quad (11.4)$$

$\bar{C}_A$ et $\bar{C}_B$ représentent les concentrations moyennes en iodate et iodure dans la phase aqueuse.

Posons $M = C_{BO}/C_{AO}$, $x = C_A/C_{AO}$, $y = C_B/C_{AO}$; il vient :

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{5} (M - \bar{y}) \quad (11.5)$$

Expérimentalement, nous avons réalisé M inférieur à 5 ; c'est donc l'iodure qui sera consommé entièrement en conversion totale ($t = \infty$) ; nous aurons alors :

$$\begin{cases} \bar{x}_{\infty} = 1 - \frac{M}{5} \\ \bar{y}_{\infty} = 0 \end{cases} \quad (11.6)$$

L'avancement de la réaction sera mesuré par la grandeur :

$$Z = 1 - \frac{\bar{y}}{M} = \frac{5}{M} (1 - \bar{x}) \quad (11.7)$$

Les diagrammes qui rendront compte des trois expériences [2A, 2B, 2C] seront des diagrammes Z fonction de τ .

2- RESULTATS EXPERIMENTAUX. Les expériences de types 2A et 2B.

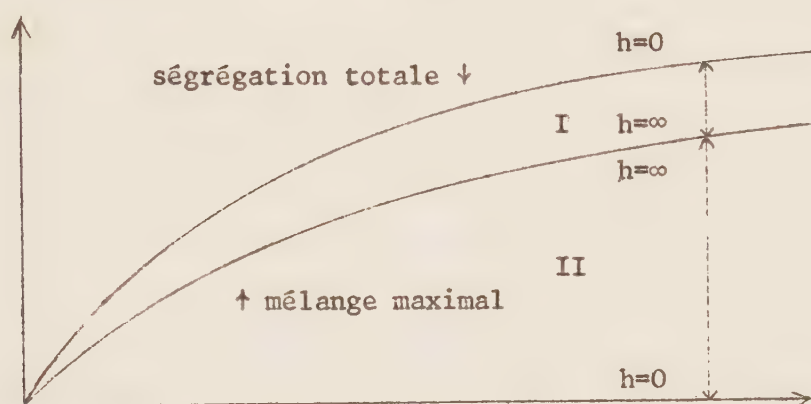


Figure 11.B.1. Domaine de variations des points expérimentaux

Nous avons reporté, sur la figure 11.B.1, les domaines de variation de nos points expérimentaux. Le domaine (I) correspond à des expériences de type 2A (réactifs prémélangés), le domaine (II) à des expériences de type 2B (réactifs séparés). Les deux courbes frontières (ST) et (MM) sont calculées à partir de conditions opératoires particulières que nous avons maintenues constantes tout au long de nos expériences (concentration des solutions de réactifs, rapport stoechiométrique). Nous rappelons le mode de calcul de ces deux courbes, établi à l'annexe I.

$$\text{Ségrégation totale : } \begin{cases} \bar{x} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau} x(t) e^{-\frac{t}{\tau}} dt \\ x(t) : \text{variation obtenue en réacteur fermé} \\ Z = \frac{5}{M} (1 - \bar{x}) \end{cases} \quad (11.8)$$

$$\text{Mélange maximal : } \begin{cases} \bar{x} \text{ est solution de } C_{A0} \bar{x} = \tau r(\bar{x}, \bar{y}) \\ Z = \frac{5}{M} (1 - \bar{x}) = 1 - \frac{\bar{y}}{M} \end{cases} \quad (11.9)$$

Les résultats des expériences ont été interprétés à l'aide du modèle I.E.M. Nous avons recherché, par tâtonnements, quelle était la valeur du coefficient de transfert fictif h , qui rendait le mieux compte de l'ensemble des expériences.

Nous avons constaté (figure 11.B.2) que pour $h = 2 \text{ minutes}^{-1}$, le modèle rendait très bien compte des expériences de type 2B ; par contre il est difficile de se prononcer pour les expériences de type 2A, bien que les points représentatifs se placent sensiblement dans la bande théorique ; la précision des mesures n'est pas suffisante au regard de l'effet de ségrégation ; nous avons cependant tracé à titre indicatif la courbe théorique correspondant à $h = 2 \text{ minutes}^{-1}$ (courbe (2) de la figure 11.B.2). Nous rappelons les formules nécessaires à l'exploitation des résultats précédents à l'annexe XII.

3- RESULTATS EXPERIMENTAUX. Les expériences de type 2C

Le modèle I.E.M. nous permet (voir annexe XII) de rechercher, pour un certain avancement, la valeur de h correspondante, dans des conditions de concentrations en réactifs fixées. Nous avons, pour notre part, calculé le coefficient de transfert h moyen qui rendait compte de l'ensemble des expériences. La valeur trouvée est 2.3 minutes^{-1} , soit sensiblement la même que celle trouvée au paragraphe 2 pour les expériences de type 2B, bien que les compositions des phases aqueuses soient différentes. (figure 11.B.3)

Le modèle I.H., d'utilisation beaucoup plus difficile, ne nous a pas permis d'exploiter les expériences dont l'avancement était supérieur à 0.80 ; le temps de calcul devenait prohibitif et les résultats peu sûrs ; la valeur moyenne de ω ainsi calculée est $10.0 \text{ minutes}^{-1}$ (figure 11.B.3).

Les données expérimentales détaillées, relatives aux expériences de type 2, sont rassemblées à l'annexe XII.

4- CONCLUSION

Si nous récapitulons les différentes valeurs des coefficients de transfert fictif h , obtenues à partir d'expériences différentes, nous constatons que ces valeurs sont sensiblement égales (il en est de même bien sûr pour les valeurs de la fréquence d'interaction ω lorsque celle-ci est calculable).

Ce résultat nous a surpris, car en contradiction avec la plupart des auteurs ^[10], ^[16] qui ont constaté une forte influence de la nature de la phase dispersée sur l'intensité de l'interaction ; pour notre part, nous avons utilisé successivement une solution d'acide chlorhydrique 6 N, une solution d'acide citrique 1 mole/litre, une solution tampon acide citrique (1 mole/litre) et soude (1.5 mole/litre). Les résultats sont rassemblés sur le tableau 11.B.1.

Nature de la solution	type d'expériences	h (minute ⁻¹)	ω (minute ⁻¹)
Solution d'acide chlorhydrique	1	2.7 [*]	10.9 [*]
Solution tampon	2A, 2B	2.0	-
Solution d'acide citrique	2C	2.3	10.0

Tableau 11.B.1. Récapitulation des différentes mesures des paramètres d'interaction.

* Les valeurs de h et ω indiquées sont des valeurs moyennes, calculées à partir de l'ensemble des expériences de type 1.

L'explication du phénomène réside peut-être dans le fait que nous travaillons sur des suspensions dont le rapport de phase est de 5 %₀₀, rapport de phase très peu utilisé en général ; seuls à notre connaissance MADDEN et Coll. [15] ont réalisé des conditions opératoires analogues aux nôtres, mais en réacteur fermé ; ils constatent également une influence négligeable de la force ionique sur l'intensité de la réaction.

Nous retiendrons également, de la récapitulation de ces résultats, que l'hypothèse du paramètre d'interaction indépendant du temps de passage est bien confirmée par l'ensemble des expériences des différents types.

Remarque :

Toutes les expériences que nous avons présentées ont été effectuées, la turbine d'agitation tournant à 450 tr/minute ; il nous paraît utile de justifier le choix de cette vitesse d'agitation. Nous nous proposons, au début de notre travail, de mesurer la fréquence d'interaction d'une suspension liquide-liquide par différentes méthodes, dont l'une, qui nous semblait intéressante parce que non encore expérimentée, était la mesure des concentrations individuelles des gouttes ; une telle méthode nous imposait de manipuler des gouttes dont le diamètre moyen ne descendait pas au-dessous de 2 à 3/10 de mm. Le diamètre moyen de ces gouttes étant d'autant plus grand que la vitesse d'agitation est plus faible, il nous fallait choisir la vitesse d'agitation la plus faible, compatible avec le parfait macromélange des deux phases ; or si le parfait macromélange de la phase continue est facile à obtenir, il n'en est pas de même pour la phase dispersée. En effet les avancements mesurés lors d'expériences du type 2A, effectuées à des vitesses d'agitation de l'ordre de 350 tr/minute, se sont révélés être inférieurs à la borne théorique correspondant au mélange maximal ; l'écart étant largement supérieur à celui dû aux erreurs expérimentales, nous pensons qu'aux faibles vitesses d'agitation, la phase dispersée n'est plus parfaitement macromélangée alors qu'en revanche la phase continue l'est encore. Entre 430 et 550 tr/minute, l'avancement moyen pour les expériences du type 2A est indépendant de l'agitation

(l'effet de la ségrégation n'est pas mesurable) ; au-delà de 550 tr/minute, la chaleur dégagée par la turbine commence à perturber la cinétique chimique. Nous avons donc choisi d'opérer sur le palier 430-550 tr/minute (voir tableau 11.B.2).

VITESSE (tr/minute)	AVANCEMENT Z	ELEVATION DE TEMPERATURE DANS LE REACTEUR (Δt)
360	0.61	0° C
400	0.64	0° C
430	0.69	0° C
450	0.70	0° C
460	0.70	0° C
470	0.70	0° C
540	0.70	0° C
750	0.74	0.4° C
900	0.76	0.6° C
1350	0.78	1.0° C

Tableau 11.B.2. Variation de l'avancement avec la vitesse d'agitation.

Figure 11.B.2. : Influence de l'interaction sur l'avancement de la réaction chimique Iodure-Iodate (réaction lente).

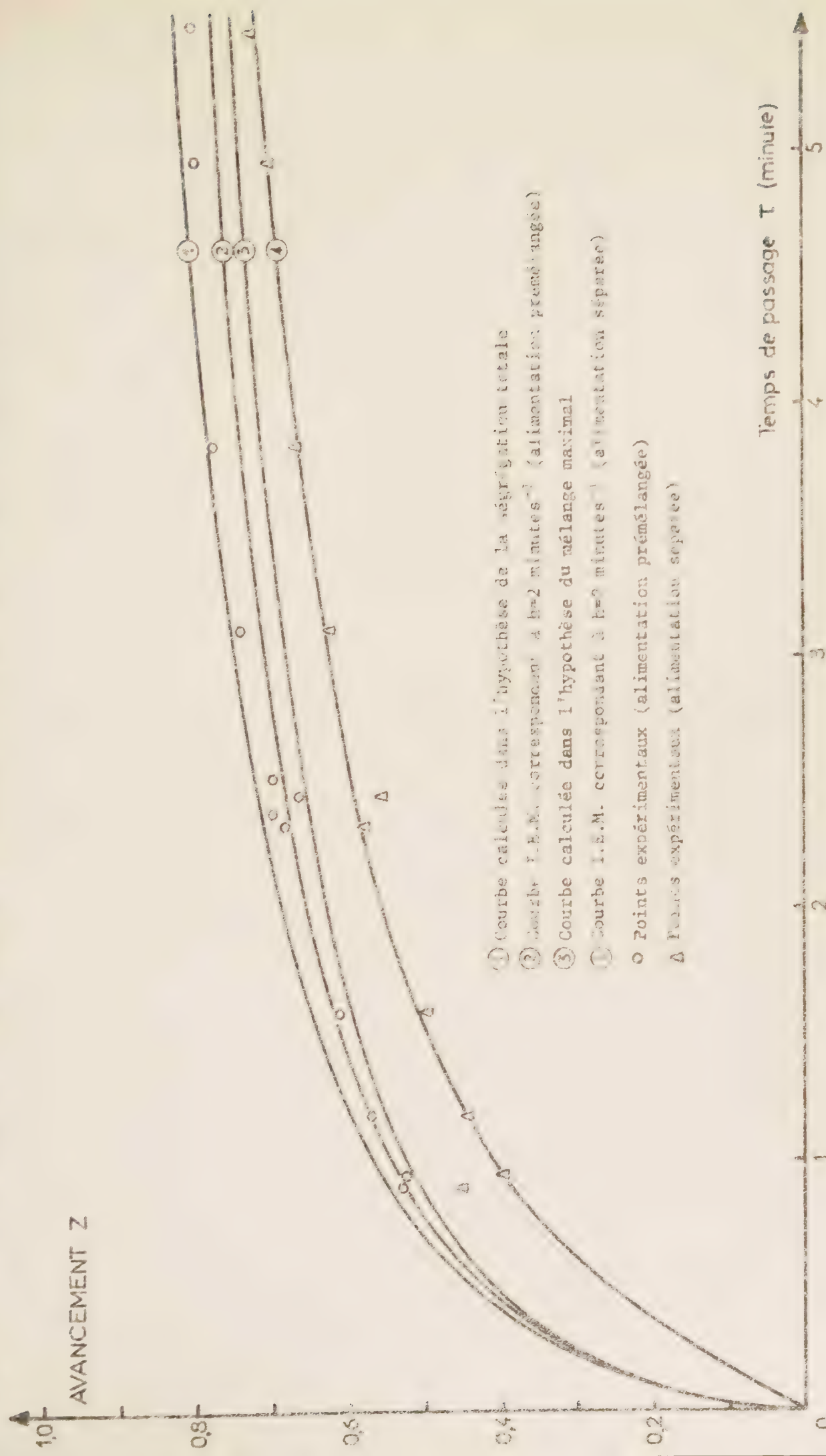
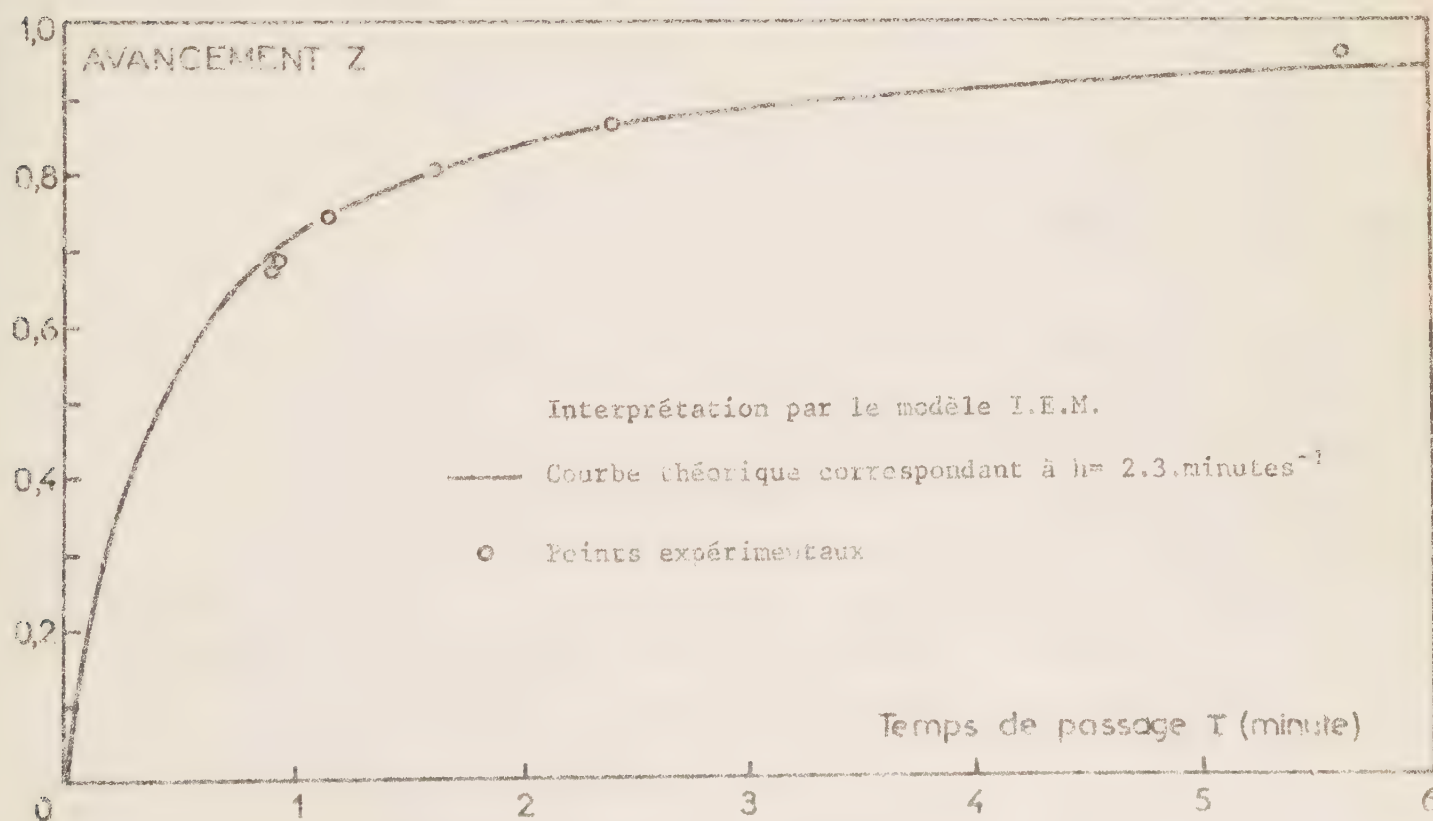
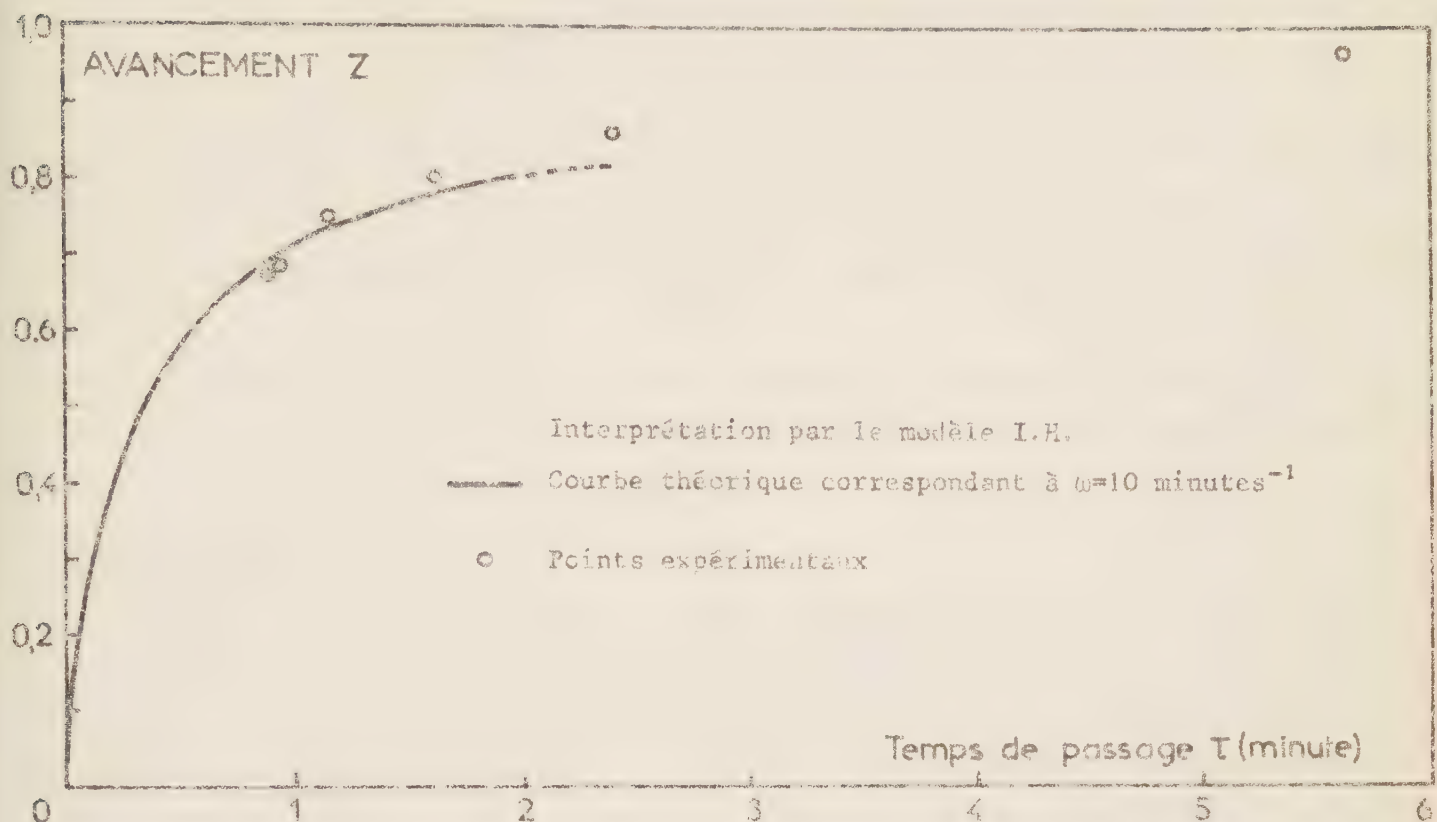


Figure 11.B.3. : Influence de l'interaction sur l'avancement de la réaction chimique Iodure-Iodate (réaction infiniment rapide).



CHAPITRE 12

LA MESURE DE LA FREQUENCE D'INTERACTION . TRAVAUX ANTERIEURS.

Nous conserverons, dans cette revue bibliographique, le plan déjà utilisé au cours de notre travail ; nous diviserons donc les méthodes de mesures en deux types :

1. Expériences de type 1 : Echange d'un traceur inerte entre deux familles de gouttes.
2. Expériences de type 2 : Mise en oeuvre d'une réaction chimique de vitesse finie (2A et 2B) ou infinie (2C) dans la phase dispersée.

1- EXPERIENCES DE TYPE 1

1.1. MILLER et Coll [10], (réacteur fermé), KOMASAWA et Coll. [20] (réacteur ouvert) utilisent la mesure in situ de la transmission lumineuse de la suspension liquide-liquide pour suivre la répartition d'un traceur coloré parmi les gouttes. En effet, la transmission lumineuse dépend non seulement de la quantité totale de traceur à l'intérieur du réacteur, mais aussi de la distribution de sa concentration dans les gouttes. La mesure spectrophotométrique permet d'atteindre la variance de cette distribution qui est reliée à la fréquence d'interaction par les formules classiques :

$$\begin{cases} \sigma_{RF}^2 = \sigma_0^2 e^{-\frac{\omega t}{2}} \\ \sigma_{RP}^2 = \sigma_0^2 / (1 + I/2) \end{cases} \quad \begin{array}{l} I = \omega \tau \\ \sigma_0^2 = \text{variance de la distribution en l'absence} \\ \text{d'interaction.} \end{array}$$

1.2. GROOTHUIS et Coll. [16] (réacteur ouvert) introduisent dans leur suspension des gouttes de phase organique dont les densités sont différentes ; les gouttes de type α sont plus denses que l'eau, les gouttes de type β sont moins denses que l'eau ; lorsqu'une goutte de type α coalesce avec une goutte de type β , il y a formation de deux gouttes de type α ; le nombre de gouttes de type α va donc croître avec les coalescences ; ces gouttes sont ensuite récupérées à la sortie du réacteur dans un décanteur ; leur débit total de sortie, comparé au débit d'alimentation, permet de chiffrer l'interaction.

$$\Delta N_\alpha = \omega N_\alpha N_\beta \Delta t \quad (\text{modèle I.H. simplifié voire Annexe XIV})$$

N_α = nombre de gouttes de type α .

1.3. Enfin une dernière méthode imaginée par HOWARTH [21] permet de relier la variation des tailles de gouttes (mesurée spectrophotométriquement), à la suite d'un changement

brutal de la vitesse d'agitation, à la fréquence d'interaction. L'auteur admet en effet qu'à chaque vitesse d'agitation correspond une taille maximum des gouttes compatible avec la turbulence régnant au sein de la suspension ; si la vitesse d'agitation est diminuée, la taille maximum des gouttes va augmenter essentiellement par un processus de coalescence. C'est ce phénomène de coalescence transitoire qui est utilisé par HOWARTH.

2- EXPERIENCES DE TYPE 2

2.1. Expériences de type 2A : (alimentation en réactifs prémélangés); MATSUZAWA et Coll. [¹⁷], OTAKE et Coll. [¹⁸] utilisent successivement la réduction du chlorure ferrique par le chlorure stanneux, et la nitration du toluène pour étudier l'influence de l'interaction sur l'avancement d'une réaction en réacteur agité continu.

Leurs conclusions sont identiques : la phase dispersée peut être considérée en ségrégation totale (ω très proche de zéro).

2.2. Expériences de type 2B : (alimentation en réactifs séparés). KOMASAWA et Coll. [²⁰] utilisent l'oxydation du ferrocyanure par le persulfate ; les résultats expérimentaux des mesures chimiques donnent à penser que la fréquence d'interaction est très grande ; une mesure annexe par la méthode de MILLER et Coll. [¹⁰] permet de situer la valeur de l'interaction à 50 minutes⁻¹.

2.3. Expériences du type 2C : si les expériences de type 2A et 2B n'ont pas permis de conclure quant à la valeur de l'interaction, les expériences de type 2C se sont révélées plus fructueuses. MADDEN et Coll. [¹⁵] (réacteur fermé) utilisent la variante suivante : les gouttes d'eau de la suspension contiennent de l'hyposulfite de sodium et extraient l'iode contenu dans la phase continue, en l'occurrence du toluène. Si la concentration en hyposulfite dans la phase aqueuse est suffisamment grande, la vitesse d'extraction de l'iode, pour une aire interfaciale donnée, est proportionnelle à la concentration en iode dans la phase organique. L'expérience est menée de la manière suivante : quelques gouttes de solution aqueuse d'hyposulfite sont ajoutées à la suspension (eau dispersée dans du toluène) ; au fur et à mesure des coalescences, le réactif se répartit dans les gouttes ; la vitesse d'extraction, proportionnelle au nombre de gouttes contenant de l'hyposulfite, permet d'atteindre la fréquence d'interaction. Les équations employées sont établies à l'annexe XIV (modèle I.H. simplifié).

3- CONCLUSIONS

Chacun des différents auteurs ayant employé des systèmes différents dans des réacteurs différents, il est difficile de comparer directement entre elles les valeurs absolues des fréquences d'interaction. Par contre la variation de cette fréquence en fonction de la vitesse d'agitation et du rapport de phase peut être d'un grand intérêt

pour la prévision et le calcul des réacteurs ; aussi donnons-nous dans le tableau 12.1. 1^{er} ensemble des résultats expérimentaux dont nous avons connaissance. En première approximation la fréquence d'interaction semble varier comme le carré de la vitesse d'agitation N (en tour/minute) et proportionnellement au rapport de phase ϕ .

Systèmes	Variation de ω avec la vitesse d'agitation N	Variation de ω avec le rapport de phase ϕ	Auteurs
	$\omega \sim N^{n'}$	$\omega \sim \phi^{n''}$	
phase dispersée / phase continue (iC ₈ + C Cl ₄) / eau C Cl ₄ / eau	$n' = 1.5 \text{ à } 3.3$	$n'' = 0.5 \text{ à } 1.1$	MILLER et Coll. [¹⁰]
(C ₆ H ₆ + C Cl ₄) / eau	$n' = 1.9 \text{ à } 2.25$	$n'' = 0.6$	HOWARTH [²¹]
eau / C ₆ H ₅ -CH ₃	$n' = 2.4$	$n'' = 0.5$	MADDEN et Coll. [¹⁵]
C ₆ H ₆ / eau	$n' = 2.0$	$n'' = 0.8$	KOMASAWA et Coll. [²⁰]

Tableau 12.1.

CHAPITRE 13

CONCLUSION GENERALE

Nous avons essayé, dans ce travail, de proposer une méthode d'étude des phénomènes d'interaction dans les suspensions liquide-liquide au moyen de modèles simples se prêtant bien au calcul. Ces modèles, à un seul paramètre, font appel à des hypothèses simplifiées mais nous avons montré qu'ils suffisaient à interpréter nos résultats expérimentaux avec une excellente approximation. Le modèle I.E.M. en particulier nous a permis de mener jusqu'au bout nos calculs de conversion chimique dans un réacteur agité continu. Ce dernier modèle a malheureusement contre lui le fait de reposer sur des hypothèses sommaires qui ne permettent pas de donner une signification physique fondamentale au paramètre h ; cette lacune ne permet pas a priori de faire le lien avec d'autres auteurs qui ont adopté comme paramètre d'étude la fréquence d'interaction ω .

Pour établir ce lien, nous proposons en annexe XIII un modèle à deux paramètres, dérivé du modèle I.H. ; ce modèle suppose que, lors d'une coalescence redispersion, les deux gouttes concernées, de volume égal, échangent une certaine quantité de traceur telle que la plus pauvre voit sa concentration C s'accroître de ΔC , et la plus riche voit sa concentration C' décroître de la même quantité ; un paramètre H , adimensionnel, caractérise l'efficacité de l'échange et nous posons

$$\Delta C = \frac{H}{2} (C - C').$$

Dans le cas du modèle I.H., H vaut 1. Un rapide calcul nous montre que le coefficient de transfert fictif h du modèle I.E.M. est égal à $\frac{H\omega}{2}$. La distribution de concentrations stationnaire obtenue à partir d'expérience du type 1 (échange de traceur entre deux familles de gouttes) permet, à partir de la variance, de calculer une fréquence d'interaction ω (modèle I.H.) et un coefficient de transfert fictif h (modèle I.E.M.), donc une fréquence d'interaction égale à $\frac{2h}{H}$; ces résultats sont compatibles si $H = \frac{1}{2}$; nous retrouvons alors la relation $\omega = 4 h$ établie au chapitre 7. Cette relation est également vérifiée dans le cas d'expériences du type 2C (réactions infiniment rapides). Le lien reste cependant à établir entre le modèle I.H. et I.E.M. en ce qui concerne les expériences de type 2A et 2B (réaction lente) ; il n'est pas interdit de penser que l'équivalence reste valable dans ce cas aussi.

Type d'expériences	Validité de l'équivalence	Justification
Expériences en réacteur fermé	oui	} Comparaison des va- riances théoriques
Expériences de type 1	oui	
Expériences de type 2A, 2B	?	-
Expériences de type 2C	oui	Vérification numérique

Tableau 13.1. Equivalence $\omega = 4$ h

Pour donner un support expérimental à nos modèles, nous avons été amené à évaluer l'intensité de l'interaction par trois méthodes principales

1. Echange d'un traceur inerte entre deux familles de gouttes (exemple : expérience de type 1)
2. Mise en oeuvre d'une réaction infiniment rapide (exemple : expérience de type 2C)
3. Mise en oeuvre d'une réaction de vitesse finie (exemple : expériences de type 2A et 2B).

Ces trois méthodes ont été utilisées par les auteurs (cf. tableau 13.2) avec un bonheur différent ; en effet, si effectivement des fréquences d'interaction ont pu être mesurées par échange de traceur inerte ^[10], ^[16], et par utilisation d'une réaction infiniment rapide ^[15], l'utilisation d'une réaction de vitesse finie n'a jamais permis de conclure ^[17], ^[18], ^[19].

Pour notre part, nous avons pu mesurer la fréquence d'interaction par les trois méthodes.

La méthode d'échange d'un traceur inerte que nous avons utilisée a l'avantage d'être directe ; les histogrammes de concentrations obtenus apportent beaucoup plus d'information qu'un simple paramètre d'avancement ; malheureusement la mesure des concentrations individuelles des gouttes, qui à notre connaissance n'avait jamais été réalisée auparavant, s'est révélée longue et fastidieuse.

La méthode qui utilise une réaction infiniment rapide est la plus facile à mettre en oeuvre ; elle est d'exploitation facile et sûre ; c'est elle que nous préconisons dans des mesures ultérieures. Il n'est pas question dans notre esprit d'utiliser les expériences de type 2A et 2B pour la mesure des fréquences d'interaction ; ce paramètre n'est qu'un outil, entre autres, que nous proposons pour prévoir l'avancement, en réacteur ouvert, d'une réaction chimique mise en oeuvre dans la phase dispersée d'une suspension liquide-

liquide.

En effet, si avec l'alimentation des réactifs prémélangés, les bornes correspondant aux états limites du mélange maximal et de la ségrégation totale sont assez proches pour donner une assez bonne approximation de l'avancement, sans autre connaissance que la cinétique de la réaction, il n'en est pas de même avec l'alimentation des réactifs séparés, où la connaissance de la fréquence d'interaction est nécessaire. Le modèle I.E.M., vérifié expérimentalement pour une assez large gamme de temps de passage, nous fournit une méthode de prévision de l'avancement, plus facile à traiter numériquement que les méthodes stochastiques (modèle de Monte-Carlo) préconisées par SPIELMAN et Coll. [⁶].

Enfin nous concluons en rappelant que tout un travail d'étude de la variation de la fréquence d'interaction reste à faire, variation en fonction du rapport de phase, de la vitesse d'agitation, etc..., notre apport en ce domaine s'étant limité à constater une relative indépendance de cette fréquence avec le temps de passage (cas du réacteur parfaitement agité continu).

Tableau 13.2. Mesure de la fréquence d'interaction (récapitulation des méthodes)

Méthode	Type de réacteur	Modèle utilisé	Auteurs
Echange d'un traceur inerte	Réacteur fermé	Modèle I.H.	MILLER et Coll. [10]
	Réacteur parfaitement agité continu	Modèle I.H. simplifié	GROOTHUIS et Coll. [16] I. KOMASAWA et Coll. [29] Chapitre 10 de notre travail
		Modèle I.H. Modèle I.H. Modèle I.E.M.	
Mise en oeuvre d'une réaction infiniment rapide	Réacteur fermé	Modèle I.H. simplifié	MADDEN et Coll. [15]
	Réacteur parfaitement agité continu	Modèle I.H. Modèle I.E.M.	Chapitre 11 B de notre travail
Mise en oeuvre d'une réaction de vitesse finie	Réacteur parfaitement agité continu	- - Modèle I.E.M.	H. MATSUZAWA et Coll. [17] T. OTAKE et Coll. [18] Chapitre 11 B de notre travail
	Réactifs introduits séparément dans le réacteur	Modèle I.H. (simulation par la méthode de Monte-Carlo)	I. KOMASAWA et Coll. [19]
		Modèle I.E.M.	Chapitre 11 B de notre travail

NOTATIONS RELATIVES A LA TROISIEME PARTIE

A	: indice relatif à l'iodate	
B	: indice relatif à l'iodure	
C'_{AO}, C'_{BO}	: concentrations en iodate et iodure dans les courants d'alimentation	[mole/litre]
C_{AO}, C_{BO}	: concentrations en iodate et iodure ramenées à un courant unique	[mole/litre]
H	: paramètre d'efficacité de l'échange de matière entre deux gouttes	
M	: rapport stoechiométrique ($= C_{BO}/C_{AO}$)	
Z	: avancement	
a	: fraction de volume de la phase dispersée	
h	: coefficient de transfert fictif	minute ⁻¹
x , y	: concentrations réduites ($x= C_A/C_{AO}, y= C_B/C_{BO}$)	
ω	: fréquence d'interaction	minute ⁻¹
τ	: temps de passage	minute.

TABLE DES ANNEXES DE LA TROISIEME PARTIE

- ANNEXE VI . Principe de la méthode de mesure spectrophotométrique de l'iode dissous dans le kérosène*.
- ANNEXE VII . Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase continue.
- ANNEXE VIII . Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase dispersée.
- ANNEXE IX . Mesure de la distribution des concentrations individuelles des gouttes.
- ANNEXE X . Mesure de la distribution des concentrations individuelles des gouttes (essais divers).
- ANNEXE XI . Etude de la réaction chimique Iodure-Iodate. Détails expérimentaux. Exploitation des résultats.
- ANNEXE XII . Mesure du paramètre d'interaction par l'intermédiaire d'une réaction chimique (compléments).
- ANNEXE XIII . Description d'un modèle à deux paramètres.
- ANNEXE XIV . Le modèle d'interaction homogène simplifié.

B I B L I O G R A P H I E

- [¹] DANCKWERTS P.V. : The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions.
Chemical Reaction Engineering, 12th Meeting Europ. Fed. Chem. Engng.
AMSTERDAM 1957.
- [²] ZWIETERING Th. N. : The degree of mixing in continuous flow systems. Chem. Eng. Sci.
11, 1959, 1.
- [³] SCHWARTZ L.M. : Chem. Eng. Sci. 18, 1963, 223.
- [⁴] ECKHOFF R.K. : Chem. Eng. Sci. 19, 1964, 835.
- [⁵] CURL R.L. : A.I. Ch. E. Journal 9, 1963, 175.
- [⁶] SPIELMAN L.A. et Coll. : Chem. Eng. Sci. 20, 1965, 247.
- [⁷] TARTARELLI R. et Coll. : Ingegn. Chim. Italiano 6, 1970, 85.
- [⁸] VILLERMAUX J. et Coll. : Symposium on Chem. React. Engng. AMSTERDAM 1972
- [⁹] RIETEMA K. : Advances in Chemical Engineering 5, 1964, 237.
- [¹⁰] MILLER R.S. et Coll. : A.I. Ch. E. Journal 9, 1961, 196.
- [¹¹] EVANGELISTA J.J. et Coll. : A.I. Ch. E. Journal 15, 1969, 843.
- [¹²] ABEL E. et Coll. : Z. Phys. Chem. 122, 1926, 49.
- [¹³] WRONSKA M. et Coll. : Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 13, 1965, 5.
- [¹⁴] BARTON A.F.M. et Coll. : J. Chem. Soc. A, 2096, 1968.
- [¹⁵] MADDEN A.J. et Coll. : A.I. Ch. E. Journal 8, 1962, 236.
- [¹⁶] GROOTHUIS H. et Coll. : Chem. Eng. Sci. 19, 1964, 63.
- [¹⁷] MATSUZAWA H. et Coll. : Chem. Eng. Jap. 25, 1961, 582.
- [¹⁸] OTAKE T. et Coll. : Chem. Eng. Jap. 32, 1968, 475.
- [¹⁹] KOMASAWA I. et Coll. : Jour. of Chem. Eng. of Jap. 2, 1969, 208
- [²⁰] KOMASAWA I. et Coll. : Jour. of Chem. Eng. of Jap. 4, 1971, 319
- [²¹] HOWARTH W.J. : A.I. Ch. E. Journal 13, 1967, 1007.
- [²²] VANDERVEEN J.H. : Lawrence Radiation Lab. Rept. UCRL 8733, 1960.
- [²³] ABEL E. et Coll. : Zeit. Fur. Physik. Chem. 32, 1936, 91

ANNEXE I

INFLUENCE DE LA SEGREGATION SUR L'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

1- ILLUSTRATION SUR UN CAS PARTICULIER

Imaginons un réacteur ouvert parfaitement agité, biphasé, dont la phase dispersée est constituée de gouttelettes contenant un réactif A qui se décompose à la vitesse r telle qu globalement on puisse écrire :

$$r = k C_A^n \quad (\text{A.I.1})$$

Supposons que les gouttes soient en ségrégation totale, dans ce cas la vitesse moyenne de décomposition sera la moyenne des vitesses à l'intérieur de chaque goutte

$$\bar{r}_{ST} = k (\overline{C_A})^n \quad (\text{A.I.2})$$

Supposons maintenant que les gouttelettes sont en mélange maximal, elles ont toutes la même concentration en A, égale à la concentration moyenne $\overline{C_A}$, la vitesse de décomposition étant la même à l'intérieur de chacune des gouttes, la vitesse moyenne est :

$$\bar{r}_{MM} = k (\overline{C_A})^n \quad (\text{A.I.3})$$

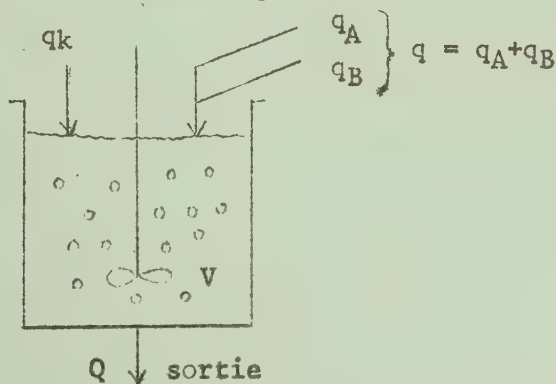
On voit donc que si n est différent de 1, on a bien $\bar{r}_{ST}$ différent de $\bar{r}_{MM}$.
(si $n > 1$: $\bar{r}_{ST} > \bar{r}_{MM}$; si $n < 1$: $\bar{r}_{ST} < \bar{r}_{MM}$).

2- CALCUL DE L'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE DANS LES DEUX CAS EXTREMES DU MICROMELANGE

Soit une réaction chimique $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$, caractérisée par une cinétique de la forme

$$r = k C_A^m C_B^n \quad (\text{A.I.4})$$

Supposons que cette réaction est mise en oeuvre dans la phase dispersée (phase aqueuse) d'une suspension liquide-liquide ; le type de réacteur utilisé est un réacteur ouvert parfaitement agité, de volume V et de débit global de sortie Q ; soient C_{A0} et C_{B0} les concentrations en A et B dans le débit d'alimentation q en phase aqueuse ; $M = C_{B0}/C_{A0}$ caractérise l'excès stoechiométrique



$$\phi = \frac{q}{q_k + q} \quad (\text{rapport de phase})$$

$$\tau = \frac{V}{q_k + q} \quad (\text{temps de passage})$$

1er cas : $M < \frac{\beta}{\alpha}$; B est donc en défaut stoechiométrique, nous caractérisons alors l'avancement de la réaction par

$$X = \frac{C_{BO} - C_B}{C_{BO}}$$

L'équation de vitesse peut alors s'écrire

$$\begin{cases} r = k C_{AO}^{m+n-1} M^{n-1} (1-MX)^m (1-X)^n \\ C_A = C_{AO} (1-MX) \\ C_B = C_{BO} (1-X) \end{cases} \quad (A.I.5)$$

En réacteur fermé, la loi de variation de l'avancement en fonction du temps est telle que

$$C_{BO} \frac{dX}{dt} = \beta r(X) \quad (A.I.6)$$

2ème cas : $M > \frac{\beta}{\alpha}$; B est en excès stoechiométrique, nous caractérisons alors l'avancement de la réaction par

$$X = \frac{C_{AO} - C_A}{C_{AO}}$$

L'équation de vitesse peut alors s'écrire

$$\begin{cases} r = k C_{AO}^{m+n-1} M^n (1-X)^m \left(1 - \frac{X}{M}\right)^n \\ C_A = C_{AO} (1-X) \\ C_B = C_{BO} \left(1 - \frac{X}{M}\right) \end{cases} \quad (A.I.7)$$

En réacteur fermé la loi de variation de l'avancement en fonction du temps est telle que

$$C_{AO} \frac{dX}{dt} = \alpha r(X) \quad (A.I.8)$$

Les équations (A.I.6) et (A.I.8) nous permettent donc de calculer la fonction $X(t)$ relative au réacteur fermé.

A. Calcul en ségrégation totale : chaque goutte est considérée comme une entité indépendante et assimilée à un petit réacteur fermé ; l'avancement de la réaction à l'intérieur de la goutte est simplement fonction de son temps de séjour et l'avancement moyen est obtenu en pondérant l'avancement relatif à chacune des gouttes par la distribution des temps de séjour du réacteur :

$$\bar{X}_{ST} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau} X(t) e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (A.I.9)$$

$X(t)$ est la fonction calculée soit par (A.I.6) soit par (A.I.8)

B. Cas du mélange maximal : l'avancement est le même pour toutes les gouttes, à savoir $\bar{X}_{MM}$, quelque soit leur temps de séjour dans le réacteur.

$M < \frac{\beta}{\alpha}$: le bilan de matière en réactif B s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{flux entrant} & : q C_{BO} \\ \text{flux sortant} & : q (\bar{C}_B)_{MM} \quad (\bar{C}_B = C_{BO}(1-\bar{X}_{MM})) \\ \text{débit de consommation} & : V \Phi \beta r (\bar{X}_{MM}) \end{array} \right.$$

Soit $C_{BO} \bar{X}_{MM} = \beta \tau r (\bar{X}_{MM})$ (A.I.10)

$M > \frac{\beta}{\alpha}$: le bilan de matière en réactif A s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{flux entrant} & : q C_{AO} \\ \text{flux sortant} & : q (\bar{C}_A)_{MM} \quad (\bar{C}_A = C_{AO}(1-\bar{X}_{MM})) \\ \text{débit de consommation} & : V \Phi \alpha r (\bar{X}_{MM}) \end{array} \right.$$

Soit $C_{AO} \bar{X}_{MM} = \alpha \tau r (\bar{X}_{MM})$ (A.I.11)

Les équations (A.I.10) ou (A.I.11) nous permettent alors de calculer l'avancement $\bar{X}_{MM}$ de la réaction chimique dans l'hypothèse du mélange maximal.

NOTATIONS RELATIVES A L'ANNEXE I

C_{AO}, C_{BO}	: concentration initiale des réactifs dans un courant d'alimentation unique	mole/litre
M	: C_{BO}/C_{AO}	
Q	: débit global de sortie	litre/minute
V	: volume total du réacteur	litre
X	: avancement de la réaction chimique	
k	: constante de vitesse	
q	: débit de la phase aqueuse	litre/minute
q_A, q_B	: débits partiels de phase aqueuse	litre/minute
q_k	: débit de phase organique	litre/minute
r	: vitesse de réaction	mole/litre/minute
α, β	: coefficients stoechiométriques	
ϕ	: rapport de phase (volume de phase aqueuse/volume total)	
τ	: temps de passage ($= V/Q$)	minute

ANNEXE II

LES DIFFERENTS MODELES D'INTERACTION (Compléments)

Les modèles d'interaction homogène et d'interaction par échange avec la moyenne ne sont pas les seuls modèles suggérés par les auteurs pour interpréter l'interaction dans une suspension liquide-liquide. Le modèle par interaction avec un volume mort, le modèle par interaction et circulation, le modèle à deux zones nous ont semblé intéressants, aussi en ferons-nous également une description qui restera essentiellement qualitative.

1- LE MODELE PAR INTERACTION AVEC UN VOLUME MORT

Lorsque la paroi d'un réacteur agité est mouillée préférentiellement par la phase dispersée, cette paroi peut être recouverte par une fine couche de phase dispersée qui peut se comporter comme un volume mort. Il peut arriver également que les gouttes coalescent avec cette couche stagnante qui en même temps libère continuellement de nouvelles gouttes de concentration identique à la sienne. On supposera pour simplifier qu'il n'y a pas d'autre type d'interaction au sein du réacteur.

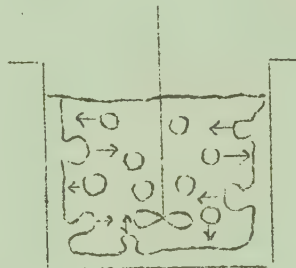


Figure A.II.1 - Interaction avec un volume mort.

Le paramètre utilisé ω'
est tel que $\omega' = \frac{\text{nombre de gouttes coalesçant avec le volume mort par minute}}{\text{volume total de phase dispersée présent dans le réacteur.}}$

2- LE MODELE D'INTERACTION PAR CIRCULATION

VANDERVEEN²² a constaté en mesurant la taille des gouttes d'une suspension liquide-liquide dans un réacteur agité que cette taille augmentait lorsqu'on s'éloignait de l'agitation. Cette augmentation était attribuée à la coalescence. Les courants de circulation à l'intérieur d'un réacteur agité au moyen d'une turbine et muni de chicanes, étant ceux schématisés sur la figure A.II.2, on peut supposer que les gouttes se déplacent avec ces courants ; elles se brisent en plusieurs petites gouttes au voisinage de l'agitateur et coalescent ensuite entre elles sans redispersion, lorsqu'elles atteignent des zones où la turbulence est plus faible.

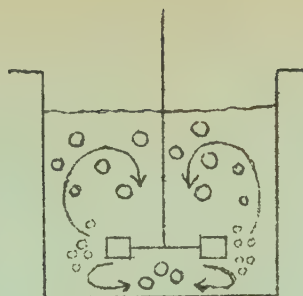


Figure A.II.2 - Interaction par circulation.

Deux paramètres sont nécessaires pour décrire un tel modèle par exemple :

$$\lambda = \left(\frac{\text{diamètre maximal des gouttes}}{\text{diamètre minimal des gouttes}} \right)^3$$

ν = temps nécessaire à une goutte pour effectuer une boucle de circulation.

Si $\lambda = 1$, on retrouve un modèle analogue au modèle d'interaction homogène dans lequel $\nu = 1/\omega$.

3- LE MODELE A DEUX ZONES

Le réacteur est supposé constitué par deux zones parfaitement mélangées, reliées par un courant d'échange. Dans la première zone (1), proche de l'agitateur l'interaction est très grande, toutes les gouttes ont même concentration, dans la deuxième zone (2), l'interaction est nulle, les gouttes évoluent en ségrégation totale.

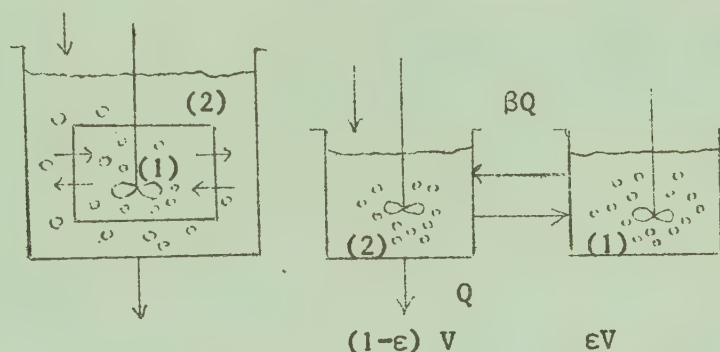


Figure A.II.3 - Le modèle à deux zones.

Deux paramètres sont nécessaires pour décrire un tel modèle :

ϵ = fraction du volume du réacteur en mélange maximal

β = rapport du courant d'échange au courant de sortie.

Ce modèle est d'utilisation délicate dans la mesure où la distribution des temps de séjour d'un tel réacteur est différente de celle d'un réacteur parfaitement agité ; β est alors un paramètre de macromélange en même temps qu'un paramètre de micromélange.

ANNEXE III

PROCEDURE DE SIMULATION NUMERIQUE PAR LE MODELE I.H.

(Expérience de type 2C)

1- CAS DU REACTEUR FERME

Supposons que G_A gouttes de concentration C'_{AO} en réactif A et G_B gouttes de concentration C'_{BO} en réactif B soient mises en présence ($G_A + G_B = G$ nombre total de gouttes) ;

Divisons l'intervalle $[0, C'_{AO}]$ en M classes, l'intervalle $[0, C'_{BO}]$ en N classes telles que

$$N' = M \frac{C'_{BO}}{C'_{AO}} \quad \text{et} \quad \begin{cases} N = N' \text{ si } N' \text{ est entier} \\ N = \text{partie entière de } N'+1 \text{ si } N' \text{ est non entier} \end{cases}$$

Nous supposons pour fixer les idées que $M < N$.

A l'instant t , la classe de rang k de l'intervalle $[0, C'_{AO}]$ contient m_k gouttes de concentration $C_{A,k}$ comprise entre $\frac{k-1}{M} C'_{AO}$ et $\frac{k}{M} C'_{AO}$ et la classe de rang ℓ de l'intervalle $[0, C'_{BO}]$ contient n_ℓ gouttes de concentration $C_{B,\ell}$ comprise entre $\frac{\ell-1}{N} C'_{BO}$ et $\frac{\ell}{N} C'_{BO}$. Etudions maintenant comment m_k et n_ℓ vont évoluer par suite des coalescences. A chaque itération nous ferons coalescer $\omega \Delta t G$ gouttes (Δt intervalle de temps entre deux coalescences).

1.1. Evolution de m_k

— Les chocs entre gouttes contenant uniquement du réactif A vont contribuer à l'évolution de m_k de la quantité Δm_k telle que

$$\Delta m_k = \frac{\omega \Delta t}{G} \left[\mathcal{M}_1 \left(2 \sum_{i=1}^M m_{k-i} m_{k+i} + \sum_{i=0}^M m_{k+i} m_{k-i-1} + \sum_{i=0}^M m_{k+i+1} m_{k-i} \right) - m_k \left[\sum_{i=1}^M m_i - m_k \right] \right] \quad (\text{A.III.1})$$

$$\mathcal{M}_1 = \text{minimum } (k-1, M-k)$$

$$\mathcal{M}_2 = \text{minimum } (k-2, M-k)$$

$$\mathcal{M}_3 = \text{minimum } (k-1, M-k-1)$$

(voir détails chapitre 5, équation(5.5))

— Les chocs entre des gouttes des classes de rang i de $[0, C'_{AO}]$ et de rang j de $[0, C'_{BO}]$ telles que $k = \frac{i+j}{2}$ vont également augmenter m_k de la quantité

$$\Delta m_k = \frac{2\omega \Delta t}{G} \sum_{j=1}^N n_j m_{2k+j} \quad (\text{A.III.2})$$

$$\mathcal{M}_4 = \text{minimum} (N, M-2k) \quad (\text{dans notre cas } M < N \text{ donc } M-2k < N)$$

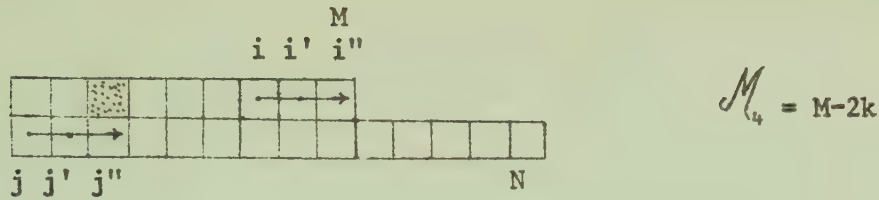


Figure A.III.1 : Interaction entre des gouttes des classes i et j telles que $i-j = 2k$

- Les chocs entre des gouttes des classes de rang i de $[0, C'_{AO}]$ et de rang j de $[0, C'_{BO}]$ telles que $\frac{i-j}{2} = k + \frac{1}{2}$ ou telles que $\frac{i-j}{2} = k - \frac{1}{2}$, vont augmenter m_k de la quantité

$$\Delta m_k = \frac{\omega \Delta t}{G} \left[\mathcal{M}_5 \sum_{j=1}^{\infty} n_j m_{2k+j+1} + \mathcal{M}_6 \sum_{j=1}^{\infty} n_j m_{2k+j-1} \right] \quad (\text{A.III.3})$$

$$\begin{aligned} k &\neq 1 \\ \mathcal{M}_5 &= \text{minimum} (N, M-2k-1) \\ \mathcal{M}_6 &= \text{minimum} (N, M-2k+1) \end{aligned}$$

Dans le cas particulier des chocs entre des gouttes appartenant à des classes de rang i de $[0, C'_{AO}]$ et de rang j de $[0, C'_{BO}]$ telles que $i=j$, nous répartirons les gouttes résultantes de concentration strictement nulle en A et B, pour moitié dans la classe de rang 1 de $[0, C'_{AO}]$ et pour moitié dans la classe de rang 1 de $[0, C'_{BO}]$.

Nous mettrons les deux gouttes formées par interaction entre des gouttes de rang i de $[0, C'_{AO}]$ et j de $[0, C'_{BO}]$ telles que $i-j = 1$, dans la classe de rang 1 de $[0, C'_{AO}]$ en effet la classe de rang 1 n'a pas de classe adjacente de rang inférieur.

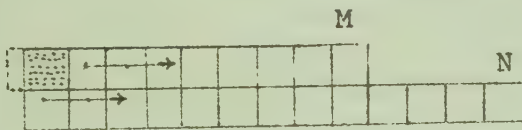


Figure A.III.2 : Cas particulier de l'alimentation de la case 1 de $[0, C'_{AO}]$

Dans le cas où $k = 1$, nous aurons :

$$\Delta m_1 = \frac{\omega \Delta t}{G} \left[\mathcal{M}_5 \sum_{j=1}^{\infty} n_j m_{j+3} + 2 \sum_{j=1}^{\infty} n_j m_{j+1} + \sum_{j=1}^{\infty} n_j m_j \right] \quad (\text{A.III.4})$$

$$\mathcal{M}_7 = \text{minimum} (M, N)$$

- Les chocs entre des gouttes de la classe de rang k de $[0, C'_{AO}]$ et toutes les gouttes de $[0, C'_{BO}]$, constituent pour m_k une variation $\Delta m_k^{(4)}$ telle que

$$\Delta m_k^{(4)} = - \frac{\omega \Delta t}{G} m_k \sum_{\ell=1}^N n_\ell \quad (\text{A.III.5})$$

La variation de m_k entre deux itérations est donc la somme de ces diverses variations

$$\Delta m_k = \Delta m_k^{(1)} + \Delta m_k^{(2)} + \Delta m_k^{(3)} + \Delta m_k^{(4)} \quad (\text{A.III.6})$$

1.2. Evolution de n_ℓ

Nous pouvons écrire, d'une manière analogue à ce qui a été fait précédemment, les diverses contributions à l'évolution de n_ℓ .

$$\Delta n_\ell^{(1)} = \frac{\omega \Delta t}{G} \left[2 \sum_{j=1}^{M_1} n_{\ell-j} n_{\ell+j} + \sum_{j=0}^{M_2} n_{\ell+j} n_{\ell-j-1} + \sum_{j=0}^{M_3} n_{\ell+j+1} n_{\ell-j} - n_\ell \left(\sum_{j=1}^N n_j - n_\ell \right) \right] \quad (\text{A.III.7})$$

$$\begin{aligned} M_1 &= \text{minimum } (\ell-1, N-\ell) \\ M_2 &= \text{minimum } (\ell-2, N-\ell) \\ M_3 &= \text{minimum } (\ell-1, N-\ell-1) \end{aligned}$$

$$\Delta n_\ell^{(2)} = \frac{2\omega \Delta t}{G} \sum_{j=1}^{M_4} m_j n_{2\ell+j} \quad (\text{A.III.8})$$

$$M_4 = \text{minimum } (M, N-2\ell)$$

$$\Delta n_\ell^{(3)} = \frac{\omega \Delta t}{G} \left[\sum_{j=1}^{M_5} m_j n_{2\ell+j+1} + \sum_{j=1}^{M_6} m_j n_{2\ell+j-1} \right]$$

$$\begin{aligned} \ell &\neq 1 \\ M_5 &= \text{minimum } (M, N-2\ell-1) \\ M_6 &= \text{minimum } (M, N-2\ell+1) \end{aligned} \quad (\text{A.III.9})$$

$$\text{N.B. } \Delta n_1^{(3)} = \frac{\omega \Delta t}{G} \left[\sum_{j=1}^{M_5} m_j n_{j+3} + 2 \sum_{j=1}^{M_6} m_j n_{j+1} + \sum_{j=1}^{M_7} m_j n_j \right] \quad (\text{A.III.10})$$

$$M_7 = \text{minimum } (M, N)$$

$$\Delta n_\ell^{(4)} = - \frac{\omega \Delta t}{G} n_\ell \sum_{k=1}^M m_k \quad (\text{A.III.11})$$

soit :

$$\Delta n_\ell = \Delta n_\ell^{(1)} + \Delta n_\ell^{(2)} + \Delta n_\ell^{(3)} + \Delta n_\ell^{(4)} \quad (\text{A.III.12})$$

2- CAS DU REACTEUR PARFAITEMENT AGITE CONTINU

A chaque itération, nous augmentons le contenu de la classe de rang k ou ℓ de la quantité $m_{E,k}$ ou $n_{E,\ell}$ (simulation d'une alimentation) et nous diminuons le contenu de chacune de ces classes de rang k ou ℓ de la quantité $m_k \frac{G_E}{G}$ ou $n_\ell \frac{G_E}{G}$ telles que

$$G_E = \sum_{k=1}^M m_{E,k} + \sum_{\ell=1}^N n_{E,\ell} \quad (\text{A.III.13})$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{cases} \Delta' m_k = \Delta m_k + m_{E,k} - m_k \frac{G_E}{G} \\ \Delta' n_\ell = \Delta n_\ell + n_{E,\ell} - n_\ell \frac{G_E}{G} \end{cases} \quad (\text{A.III.14})$$

Nous dirons que nous avons simulé un réacteur agité en régime permanent, de temps de passage $\tau = \frac{G \Delta t}{G_E}$, lorsque les deux distributions seront stationnaires :

$$\frac{\Delta' m_k}{\Delta t} = 0$$

$$\frac{\Delta' n_\ell}{\Delta t} = 0$$

Dans la suite des calculs, nous supposons que l'alimentation est effectuée uniquement par l'introduction de gouttes de classe de rang M de $[0, C'_{AO}]$ et N de $[0, C'_{BO}]$.
D'où :

$$\begin{cases} C_{AO} = \frac{m_{E,M}}{G_E} C'_{AO} \\ C_{BO} = \frac{n_{E,N}}{G_E} C'_{BO} \end{cases} \quad \begin{matrix} (\text{A.III.15}) \\ (\text{cf. chapitre 5}) \end{matrix}$$

A partir des formules (5.8) et (5.9) du chapitre 5, il est alors possible de déduire l'expression de l'avancement Z :

$$\text{1er Cas : } C_{AO} < C_{BO} \quad Z = 1 - \frac{G_E \sum_{i=1}^M i m_i}{M G m_{E,M}} \quad (\text{A.III.16})$$

$$\text{2ème Cas : } C_{AO} > C_{BO} \quad Z = 1 - \frac{G_E \sum_{i=1}^N i n_i}{N G n_{E,N}} \quad (\text{A.III.17})$$

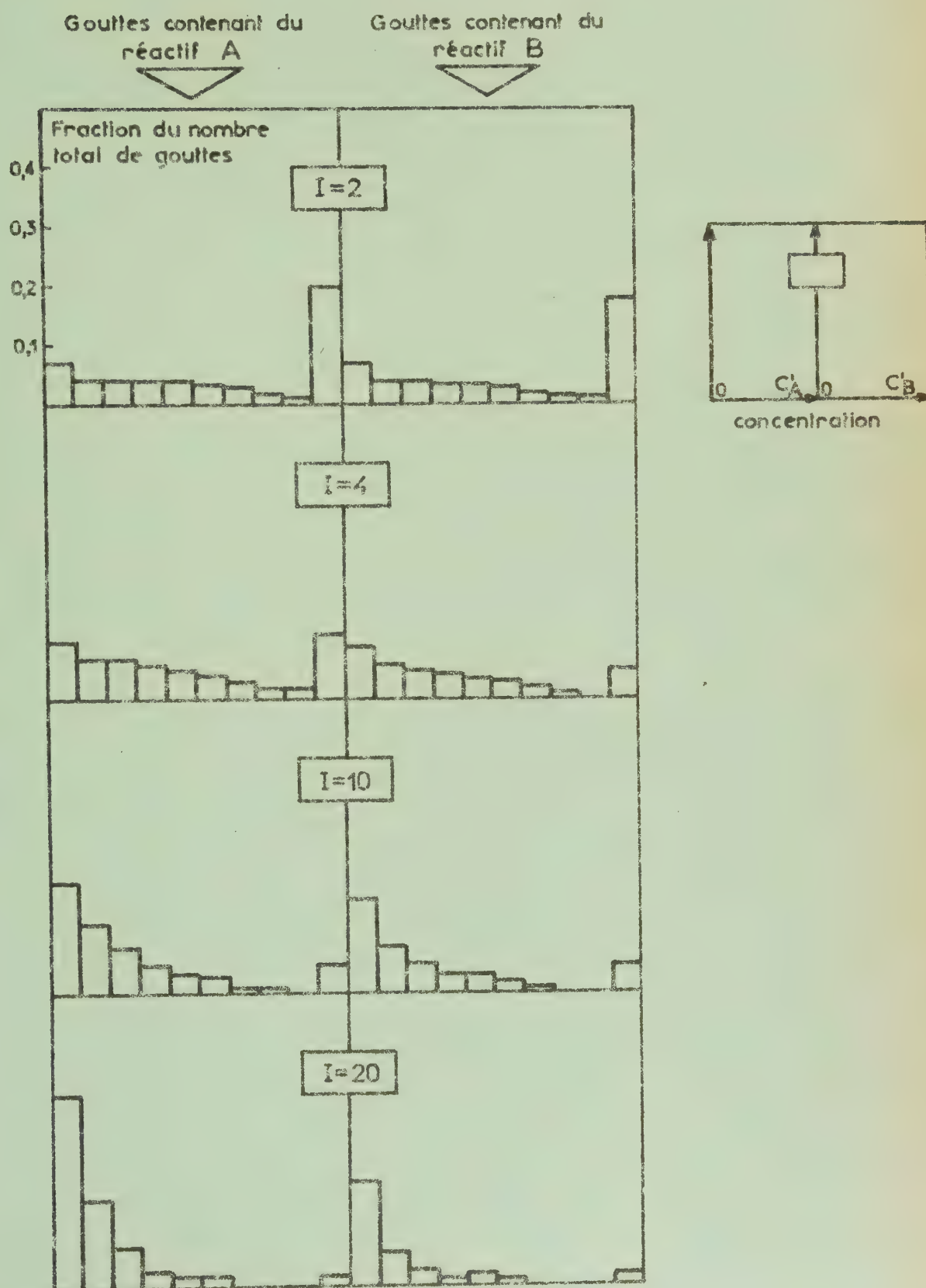
A titre de comparaisons, nous indiquons sur le tableau A.III.1 les valeurs de l'avancement Z calculées par la méthode de Monte-Carlo. La concordance est, comme nous nous y attendions, excellente. Les valeurs de l'avancement calculées avec le modèle I.E.M. où l'on a fait $\omega = 4$ h sont également indiquées.

I	Z Monte-Carlo	Z I.H.	Z I.E.M. (b=4 I)
2	0,41	0,40	0,37
5	0,60	0,58	0,56
10	0,73	0,71	0,74

Tableau A.III.1. Simulation du modèle I.H. par la méthode de Monte-carlo et par les équations de CURL.

Nous montrons sur la figure A.III.3 des exemples d'histogrammes de concentrations correspondant à des valeurs différentes de $I = \omega \tau$.

Figure A.III.3. : Simulation d'expériences de type 2C par le modèle I.H.
(interaction avec réaction chimique infiniment rapide).



NOTATIONS RELATIVES A L'ANNEXE III

- C'_{AO}, C'_{BO} : concentrations en A et B dans les débits d'alimentation en phase aqueuse mole/litre
- G : nombre total de gouttes présentes dans le réacteur
- G_A, G_B : nombre de gouttes contenant du réactif A ou B.
- G_E : nombre total de gouttes introduites dans le réacteur à chaque itération.
- M, N : nombre de classes de concentrations de $[0, C'_{AO}]$ et $[0, C'_{BO}]$
- i, j, k, l : indices de classes de concentrations.
- n_k, n_l : nombres de gouttes dans la classe de rang k de $[0, C'_{AO}]$, dans la classe de rang l de $[0, C'_{BO}]$
- $n_{E,k}, n_{E,l}$: nombres de gouttes dans la classe de rang k de $[0, C'_{AO}]$, dans la classe de rang l de $[0, C'_{BO}]$ introduites dans le réacteur à chaque itération.

ANNEXE IV

PROCEDURE DE SIMULATION NUMERIQUE PAR LE MODELE I.E.M.

CAS PARTICULIER OU h DEVIENT INFINI

Dans le cas de l'alimentation du réacteur par un courant unique de réactifs (expérience de type 2A), les équations qui décrivent le modèle sont les suivantes (cf. équations (6.6) et (6.7)).

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = - \frac{r(x,y)}{C_{AO}} + h (\bar{x}-x) \\ y = M-1+x \\ x = 1 \text{ pour } t = 0 \end{cases} \quad (\text{A.IV.1})$$

$$\bar{x} = \int_0^\infty x e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} \quad (\text{A.IV.2})$$

Comme $\frac{r(x,y)}{C_{AO}}$ et $h (\bar{x}-x)$ sont essentiellement positifs, il existe une valeur de x stationnaire, à savoir x_s telle que $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_s} = 0$

$$\text{soit } \frac{r(x_s, y_s)}{C_{AO}} = h (\bar{x}-x_s) \quad (\text{A.IV.3})$$

Si h est très grand, le terme $h (\bar{x}-x)$ l'emporte largement sur $\frac{r(x,y)}{C_{AO}}$, tant que x est différent de x_s (équation (A.IV.1)); on a donc sensiblement

$$\frac{dx}{dt} = h (\bar{x}-x) ; x = \bar{x} + (1-\bar{x}) e^{-ht} \quad (\text{A.IV.4})$$

Cette équation est faussée si x est proche de x_s ; en fait comme x_s est très proche de $\bar{x}$ (h est grand), en première approximation la variation de x peut être décrite par une équation de la forme :

$$x = x_s + (1-x_s) e^{-ht} \quad (\text{A.IV.5})$$

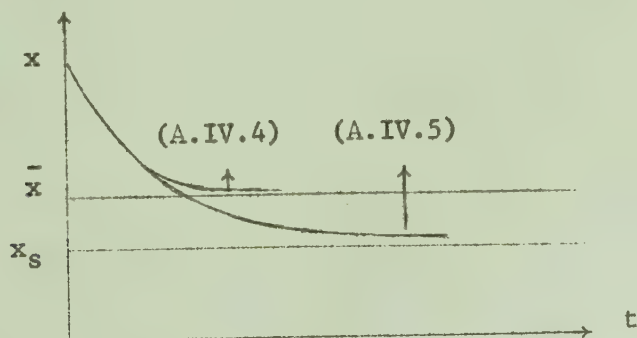


Figure A.IV.1. Variations de x déduites des équations (A.IV.4) et (A.IV.5)

La valeur de $\bar{x}$ se calcule par les formules (A.IV.2) et (A.IV.5)

$$\bar{x} = x_s + \frac{1 - x_s}{1 + h\tau}$$

$$\text{Soit : } 1 - \bar{x} = h\tau (\bar{x} - x_s) \quad (\text{A.IV.6})$$

Si nous comparons (A.IV.3) et (A.IV.6) il vient

$$1 - \bar{x} = \frac{\tau r(x_s, y_s)}{C_{AO}} \quad (\text{A.IV.7})$$

lorsque $h \rightarrow \infty$, $x_s \rightarrow \bar{x}$, et l'équation (A.IV.7) s'écrit

$$1 - \bar{x} = \frac{\tau r(\bar{x}, \bar{y})}{C_{AO}} \quad (\text{A.IV.8})$$

Cette dernière équation est bien l'équation du réacteur agité en mélange maximal.

ANNEXE V

CALCUL DES VARIANCES DES DISTRIBUTIONS DE CONCENTRATIONS

PAR LES MODELES I.H. et I.E.M.-(Expérience de type 1)

Considérons l'expérience qui consiste à faire réagir entre elles, dans un réacteur fermé, deux familles de gouttes de concentration 0, et 1 ; la distribution des concentrations évoluant avec le temps nous appellerons $\sigma_{RF}^2(t)$ la variance de cette distribution. De même nous pouvons alimenter en continu un réacteur avec deux courants de phase dispersée, l'un de concentration 0 et de débit aq , l'autre de concentration 1 et de débit $(1-a)q$; nous appellerons σ_{RP}^2 la variance de la distribution stationnaire ainsi obtenue.

1- CALCUL DES VARIANCES PAR LE MODELE I.H.

1.1. Cas du réacteur fermé

La formule générale d'évolution du nombre de gouttes de la classe k dans une expérience en réacteur fermé est de la forme (cf. chapitre 5)

$$\frac{\Delta n_k}{\Delta t} = \frac{\omega}{N} \left[\overset{M_1}{2 \sum_{i=1} n_{k-i} n_{k+i}} + \overset{M_2}{\sum_{i=0} n_{k+i} n_{k-i-1}} + \overset{M_3}{\sum_{i=0} n_{k+i+1} n_{k-i}} - n_k(N-n_k) \right] \quad (A. V.1)$$

lorsque $\Delta t \rightarrow 0$, $\frac{\Delta n_k}{\Delta t} \rightarrow \frac{\partial n_k}{\partial t}$.

Considérons la densité de probabilité $p(\gamma)$, ($\gamma = \frac{c}{C_0}$) ; $p(\gamma) d\gamma$ représente la fraction des gouttes de concentrations comprises entre γ et $\gamma + d\gamma$; nous voyons donc que lorsque le nombre de classes de la distribution discontinue tend vers l'infini,

$\frac{n_k}{N} \rightarrow p(\gamma) d\gamma$. On remarque encore que

$$\frac{1}{N^2} \left[\overset{M_1}{2 \sum_{i=1} n_{k-i} n_{k+i}} + \overset{M_2}{\sum_{i=0} n_{k+i} n_{k-i-1}} + \overset{M_3}{\sum_{i=0} n_{k+i+1} n_{k-i}} + n_k^2 \right] \rightarrow 4 \int_0^\gamma p(\gamma-\alpha) p(\gamma+\alpha) d\alpha ;$$

lorsque le nombre de classes tend vers l'infini, nous obtenons l'équation de CURL [5] en réacteur fermé, à savoir :

$$\frac{\partial p(\gamma)}{\partial t} + p(\gamma) = 4 \int_0^\gamma p(\gamma-\alpha) p(\gamma+\alpha) d\alpha \quad (A.V.2)$$

Si nous posons $\mathcal{J} = \int_0^\gamma p(\gamma-\alpha) p(\gamma+\alpha) d\alpha$ et effectuons le changement de variable $\gamma-\alpha = u$, nous obtenons :

$$\mathcal{J} = \int_0^\gamma p(2\gamma-u) p(u) du \quad (A.V.3)$$

si par contre nous effectuons le changement de variable $\gamma+\alpha = u$, nous obtenons :

$$\mathcal{J} = \int_\gamma^1 p(2\gamma-u) p(u) du \quad (p(\gamma) = 0 \text{ pour } \gamma > 1 \text{ et } \gamma < 0) \quad (A.V.4)$$

Soit en combinant (A.V.3) et (A.V.4) :

$$\mathcal{J} = \frac{1}{2} \int_0^1 p(2\gamma - \alpha) p(\alpha) d\alpha \quad (\text{A.V.5})$$

L'équation (A.V.2) peut alors s'écrire

$$\frac{\partial p(\gamma)}{\omega \partial t} + p(\gamma) = 2 \int_0^1 p(2\gamma - \alpha) p(\alpha) d\alpha \quad (\text{A.V.6})$$

Multiplions chacun des termes de (A.V.6) par γ^r (r entier) et intégrons de 0 à 1, il vient

$$\begin{cases} \omega \frac{dm_r}{dt} + m_r = 2 \int_0^1 \left[\int_0^1 p(2\gamma - \alpha) \gamma^r d\gamma \right] p(\alpha) d\alpha \\ m_r = \int_0^1 p(\gamma) \gamma^r d\gamma \quad (m_r \text{ est le moment d'ordre } r \text{ de la distribution}) \end{cases} \quad (\text{A.V.7})$$

Si nous posons $\mathcal{J}' = \int_0^1 p(2\gamma - \alpha) \gamma^r d\gamma$ et effectuons le changement de variable $2\gamma - \alpha = u$, nous obtenons

$$\mathcal{J}' = \frac{1}{2^{r+1}} \int_0^1 p(u) (u+\alpha)^r du \quad (p(u) = 0 \text{ si } u < 0 \text{ et } u > 1).$$

Si nous reportons $\mathcal{J}'$ dans (A.V.7) il vient

$$\begin{aligned} \frac{d}{\omega dt} m_r + m_r &= \frac{1}{2^r} \int_0^1 \int_0^1 p(u) p(\alpha) (u+\alpha)^r du d\alpha \\ &= \frac{1}{2^r} \sum_{k=0}^{k=r} \binom{r}{k} m_{r-k} m_k \end{aligned} \quad (\text{A.V.8})$$

Il nous est maintenant possible de calculer $m_0, m_1, \sigma_{RF}^2 (=m_2 - m_1^2)$ on obtient successivement

$$\begin{cases} m_0 = 1 \\ m_1 = \bar{\gamma} \\ \sigma_{RF}^2 = \sigma_0^2 e^{-\frac{\omega t}{2}} \end{cases} \quad (\sigma_0^2 \text{ variance de la distribution à } t = 0) \quad (\text{A.V.9})$$

1.2. Cas du réacteur parfaitement agité en régime permanent

Dans le cas d'une simulation en réacteur continu l'équation (A.V.6) s'écrit :

$$\begin{cases} \tau \frac{\partial p(\gamma)}{\partial t} = p_0(\gamma) - p(\gamma) [1 + I] + 2I \int_0^1 p(2\gamma - \alpha) p(\alpha) d\alpha \\ p_0 = \text{densité de probabilité des concentrations dans le débit d'entrée} \\ I = \omega \tau \end{cases} \quad (\text{A.V.10})$$

En traitant cette équation d'une manière analogue à ce que nous avons fait en réacteur fermé nous obtenons :

$$\tau \frac{dm_r}{dt} = m_{0r} - m_r (1+I) + \frac{I}{2r} \sum_{k=0}^{k=r} \binom{r}{k} m_{r-k} m_k \quad (\text{A.V.11})$$

En régime permanent $\frac{dm_r}{dt} = 0$; nous pouvons alors calculer m_0, m_1, σ_{RP}^2

$$\begin{cases} m_0 = 1 \\ m_1 = \bar{\gamma} \\ \sigma_{RP}^2 = \frac{\sigma_0^2}{1 + \frac{I}{2}} \end{cases} \quad (\sigma_0^2 \text{ variance de la distribution des concentrations en l'absence d'interaction}) \quad (\text{A.V.12})$$

2- CALCUL DES VARIANCES PAR LE MODELE I.E.M.

2.1. Evolution en réacteur fermé :

Supposons qu'à l'instant initial une fraction "a" des gouttes ait la concentration 1 ; l'autre fraction "1-a" a la concentration 0.

L'évolution des concentrations des gouttes de chacune des deux familles est décrite par les équations suivantes (cf. chapitre 6)

$$\left. \begin{array}{l} \text{gouttes de concentration initiale 1 : } \gamma = a + (1-a) e^{-ht} \\ \text{gouttes de concentration initiale 0 : } \gamma = a (1-e^{-ht}) \end{array} \right\} \quad (\text{A.V.13})$$

La moyenne d'une telle distribution est $\bar{\gamma} = a$; la variance σ_{RF}^2 est telle que :

$$\begin{cases} \sigma_{RF}^2(t) = \sigma_0^2 e^{-2ht} \\ \sigma_0^2 = a(1-a) \end{cases} \quad (\text{A.V.14})$$

2.2. Evolution en réacteur ouvert : on utilise les relations (6.5) établies au chapitre 6.

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma > a \quad p(\gamma) = \frac{a}{b(1-a)^{1/b}} (\gamma-a)^{\frac{1-b}{b}} \\ \gamma \leq a \quad p(\gamma) = \frac{1-a}{ba^{1/b}} (a-\gamma)^{\frac{1-b}{b}} \end{array} \right. \quad (\text{A.V.15})$$

avec $b = h \tau$

La variance d'une telle distribution est égale à :

$$\sigma_{RP}^2 = \int_0^1 (\gamma-a)^2 p(\gamma) d\gamma$$

soit
$$\begin{cases} \sigma_{RP}^2 = \frac{\sigma_0^2}{1+2b} \\ \sigma_0^2 = a(1-a) \end{cases} \quad (\text{A.V.16})$$

ANNEXE VI

PRINCIPE DE LA METHODE DE MESURE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'IODE

DISSOUS DANS LE KEROSENE*

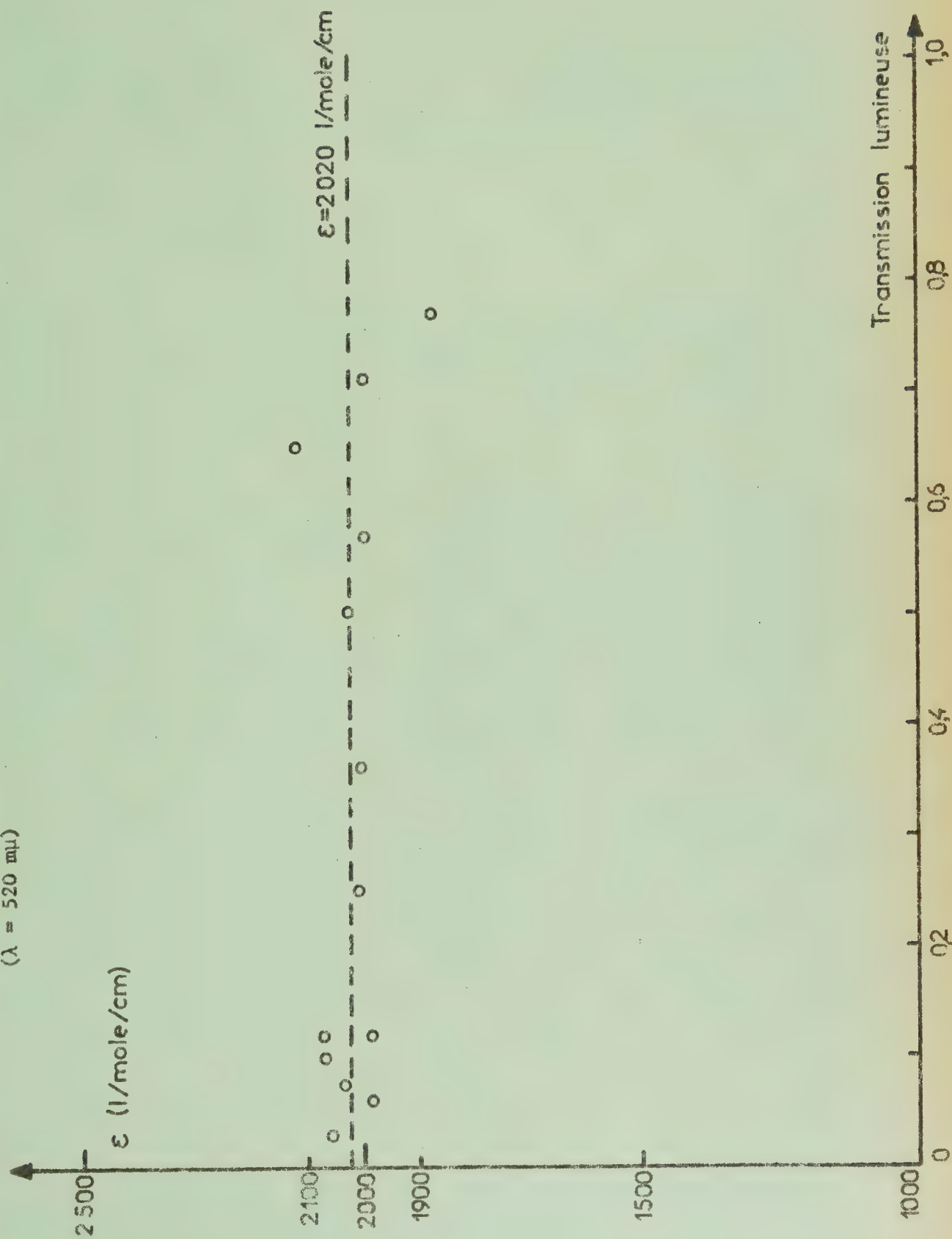
Les mesures de spectrophotométrie des solutions d'iode dans le kérosène * ont été effectuées avec un appareil Jobin et Yvon MARK-IV ; la longueur d'onde utilisée était de 520 mμ. La source lumineuse était une lampe à filament de tungstène, le détecteur une cellule d'antimoine. Les mesures d'étalonnage effectuées avec une cuve en quartz de 1 cm de largeur, contenant des solutions de concentrations données sont rassemblées sur le tableau A.VI.1 et la figure A.VI.1.

Concentration d'iode en mole/litre	Transmission lumineuse	ε litre/mole/cm
1.704 10 ⁻³	0.030	2058
1.398 10 ⁻³	0.062	1990
1.258 10 ⁻³	0.077	2041
1.118 10 ⁻³	0.098	2076
1.020 10 ⁻³	0.121	2070
0.852 10 ⁻³	0.183	1995
0.682 10 ⁻³	0.254	2008
0.511 10 ⁻³	0.359	2005
0.341 10 ⁻³	0.501	2026
0.280 10 ⁻³	0.572	1998
0.170 10 ⁻³	0.712	1996
0.140 10 ⁻³	0.770	1873

Tableau A.VI.1. Mesure du coefficient d'extinction molaire de l'iode dans le kérosène*

La valeur du coefficient d'extinction peut être considérée comme constante pour les transmissions inférieures à 80 % ; au-delà, la marge d'incertitude proportionnelle au logarithme népérien de la transmission rend les mesures difficiles. Compte tenu de ces restrictions nous adopterons pour le coefficient d'extinction une valeur moyenne de 2020 l/mole/cm.

Figure A.VI.1. : Mesure du coefficient d'extinction. Variation en fonction de la transmission lumineuse
 ($\lambda = 520 \text{ m}\mu$)



ANNEXE VII

MESURE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR

DE LA PHASE CONTINUE

Le montage est celui, schématisé au chapitre 9 ; nous exposerons simplement dans cette annexe, la méthode d'exploitation des résultats expérimentaux.

Après injection dans le réacteur d'une impulsion de traceur nous devrions avoir dans ce réacteur, supposé parfaitement agité, une concentration $C(t)$ en traceur telle que

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A.VII.1})$$

$$\text{soit } \text{Log } C(t) = -\frac{t}{\tau} + \text{Log } C_0 \quad (\text{A.VII.2})$$

Soit I_0 l'intensité lumineuse de la source avant traversée de la cuve de mesure, I son intensité après la traversée ; nous savons que dans les conditions de concentration définies à l'annexe VI, la concentration en iode $C(t)$ est telle que

$$C(t) = \frac{1}{\epsilon L} \text{Log } \frac{I}{I_0} \quad (\text{A.VII.3})$$

En combinant (A.VII.2) et (A.VII.3) il vient

$$\begin{aligned} \text{Log } \left(\text{Log } \frac{I}{I_0} \right) &= -\frac{t}{\tau} + [\text{constante}] \\ [\text{constante}] &= \text{Log } \epsilon C_0 L \end{aligned}$$

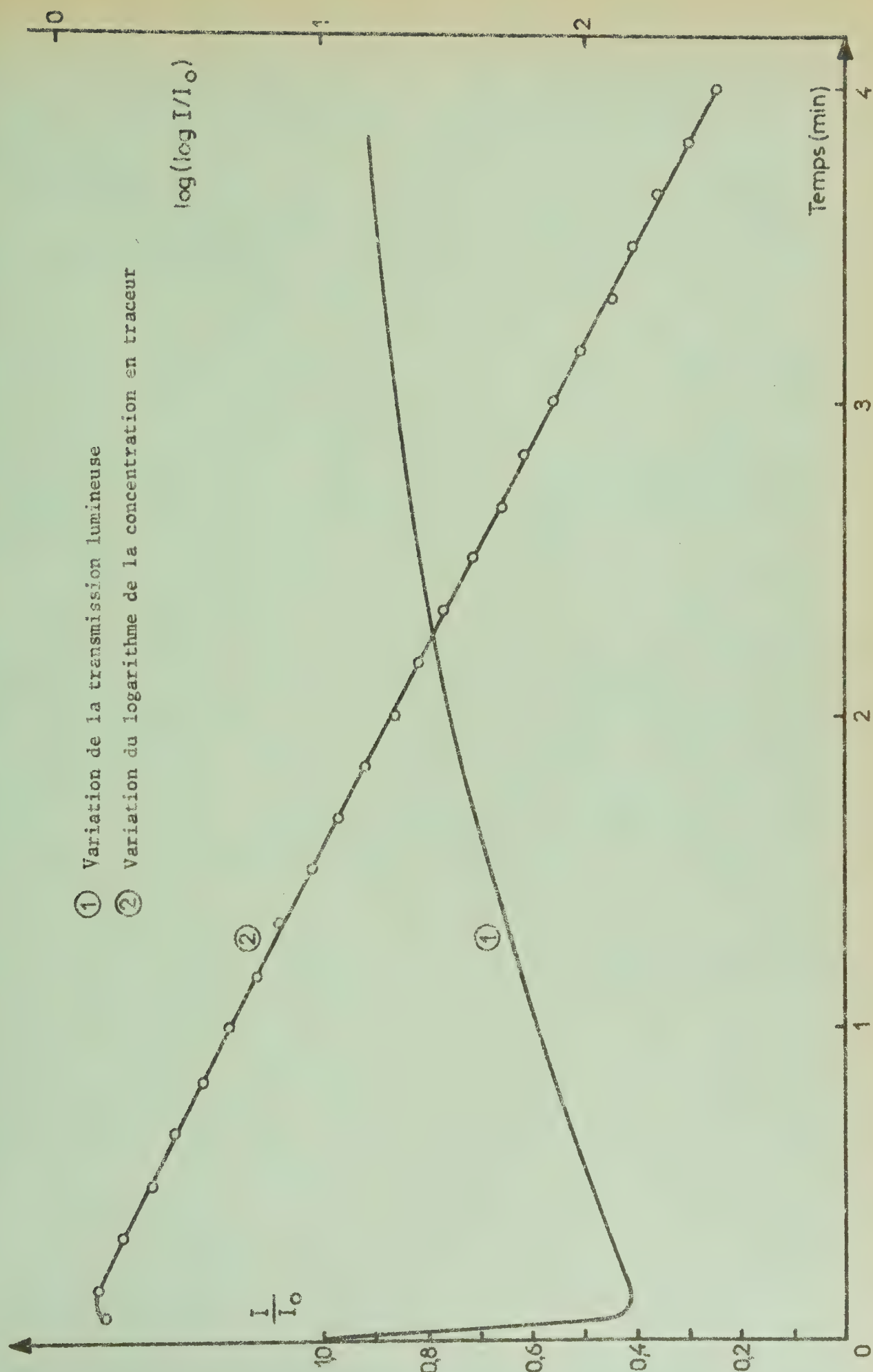
Il suffira donc pour vérifier que le réacteur est parfaitement agité de montrer que la quantité $\text{Log } \left(\text{Log } \frac{I}{I_0} \right)$ varie linéairement en fonction du temps ; la pente de la droite ainsi obtenue permet de mesurer le temps de passage.

La courbe A.VII.1 représente la variation du rapport I/I_0 en fonction du temps ; nous remarquons que la réponse du système à l'injection n'est pas instantanée ; ceci est sans doute dû au retard apporté par le circuit de prélèvement et au phénomène de "mélange" qui doit se produire dans la cuve de mesure ; au bout de 5 secondes nous vérifions bien (courbe A.VII.1 (2)) que la quantité $\text{Log } \left(\text{Log } I/I_0 \right)$ varie linéairement avec le temps.

Les résultats rassemblés sur la courbe A.VII.1 sont représentatifs d'une mesure typique ; dans ce cas le volume du réacteur était de 920 cc, le débit de sortie de 559 cc/mm, l'agitation de 450 tr/mm ; le temps de passage calculé à partir des caractéristiques du réacteur est de 1.64 minute, graphiquement nous trouvons 1.62 minute.

Nous avons vérifié ainsi pour une large gamme de débits que le réacteur était parfaitement agité et que son temps de passage était bien égal à V/Q .

Figure AVII.1.: Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase continue.



ANNEXE VIII

MESURE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DE LA PHASE DISPERSEE

1- DESCRIPTION DU DECANTEUR

La méthode que nous avons adoptée consiste à recueillir le traceur salé dans un décanteur ; le schéma général est présenté au chapitre 9 ; nous le complétons dans cette annexe par la description détaillée du décanteur.

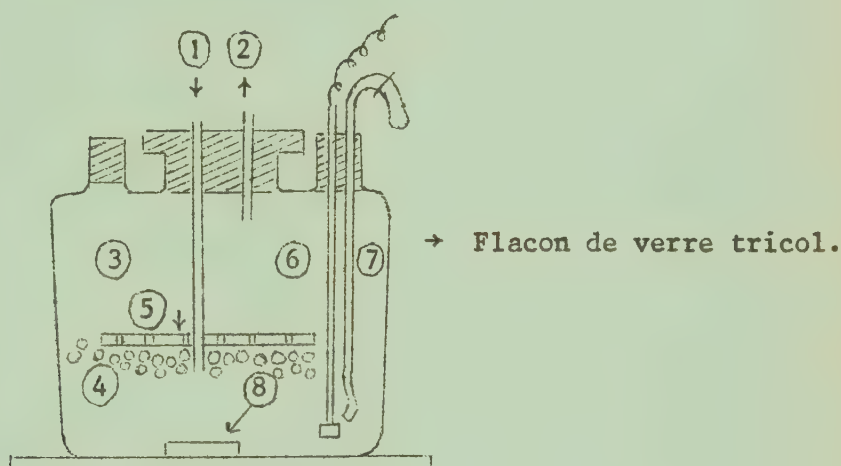


Figure A.VIII.1. Le décanteur

- ① arrivée des deux phases
- ② sortie du kérosène*
- ③ kérosène *
- ④ eau chargée de traceur
- ⑤ lamelle de téflon percée de trous ; son rôle est d'empêcher un entraînement trop important de la phase aqueuse.
- ⑥ sonde Tacussel
- ⑦ tube en acier inoxydable ; il débouche en face des électrodes et permet par injection d'air de chasser les gouttes de kérosène* piégées par la sonde.
- ⑧ agitateur magnétique.

Le problème principal de la méthode est l'homogénéisation rapide du traceur introduit dans le décanteur dans tout le volume de phase aqueuse présente. A priori un fort débit de la pompe de prélèvement semble favorable puisque le jet d'arrivée entretient une forte turbulence, mais ceci entraîne également un fort courant de court circuit, les gouttes d'eau contenues dans les globules de kérosène*n'ayant pas le temps de coalescer avec la phase aqueuse. Le décanteur présente approximativement trois zones, une zone supérieure constituée de kérosène* plus ou moins exempte de phase aqueuse, une zone inférieure

constituée d'eau salée, une zone intermédiaire où se trouvent des globules de kérosène* entourés d'un film d'eau ; la plupart des mesures ont été effectuées en plaçant la sonde dans la zone inférieure du décanteur, certaines en plaçant la sonde dans la zone intermédiaire.

2- INJECTION IMPULSION

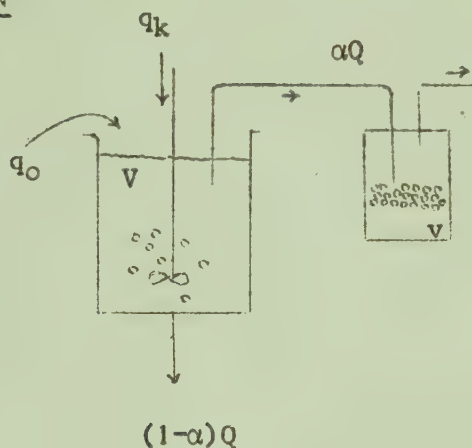


Figure A.VIII.2. Schéma du montage expérimental.

NOTATIONS :

- q_k : débit d'alimentation en kérosène*
- Q : débit global de sortie
- V : volume du réacteur
- τ : temps de passage
- α : fraction du débit global de sortie qui passe par le décanteur
- v : volume d'eau présent dans le décanteur
- q_0 : volume de l'injection
- S_A : concentration en traceur de la solution injectée.

Nous raisonnons en supposant que la phase dispersée est parfaitement macromélangée et nous cherchons à vérifier expérimentalement s'il en est bien ainsi.

Lorsque nous injectons dans le réacteur un volume q_0 d'eau salée, cette eau est libérée théoriquement selon la loi :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A.VIII.1})$$

Une fraction α du débit global passe par le décanteur, la masse de traceur m libérée par unité de temps dans le décanteur est alors telle que :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\alpha q_0 S_A}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A.VIII.2})$$

Le volume dans le décanteur à l'instant t est :

$$v = v_0 + \alpha q_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (\text{A.VIII.3})$$

La concentration en traceur dans l'eau du décanteur, soit S , est donc :

$$S = \frac{\int_0^t d_m}{v} = S_A \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau}}}{\frac{v_0}{\alpha q_0} + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)} \quad (\text{A.VIII.4})$$

Soit

$$1 - e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{v_0}{\alpha q_0} \frac{S}{S_A - S} \quad (\text{A.VIII.5})$$

Expérimentalement il est possible de mesurer S_∞ , on a donc une équation supplémentaire en faisant t infini dans l'équation (A.VIII.5) :

$$1 = \frac{v_0}{\alpha q_0} \frac{S_\infty}{S_A - S_\infty} \quad (\text{A.VIII.6})$$

En combinant (A.VIII.5) et (A.VIII.6) il vient

$$1 - e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{S}{S_\infty} \times \frac{S_A - S_\infty}{S_A - S} \quad (\text{A.VIII.7})$$

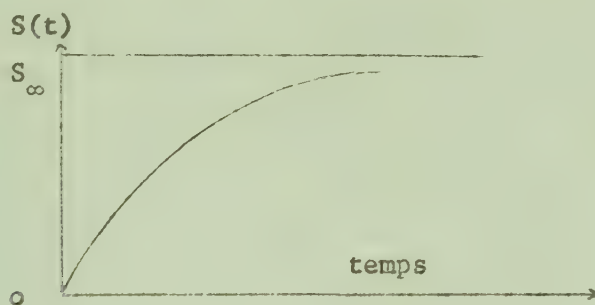


Figure A.VIII.3. Allure de la courbe $S(t)$

Expérimentalement nous portons l'expression $\text{Log} \left[1 - \frac{S}{S_\infty} \times \frac{S_A - S_\infty}{S_A - S} \right]$ en fonction du temps ; on devrait obtenir une droite de pente $-\frac{1}{\tau}$; des exemples de mesures sont donnés sur la figure A.VIII.6 ; leur précision est en général de 5 à 10 %.

3- INJECTION ECHELON

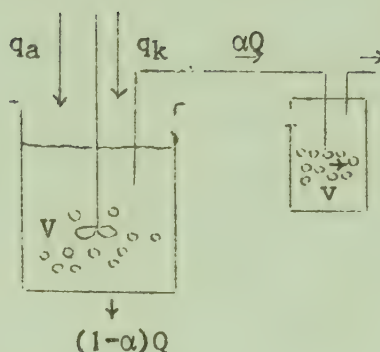


Figure A.VIII.4. Schéma du montage expérimental.

NOTATIONS :

- q_k : débit d'alimentation en kérosène*
- q_a : débit de phase aqueuse
- Q : débit global de sortie
- α : fraction du débit global passant par le décanteur
- V : volume du réacteur
- τ : temps de passage
- v : volume d'eau présent dans le réacteur (v_0 = volume initial)
- S_A : concentration en traceur de la phase aqueuse d'alimentation
- C : concentration moyenne en traceur de la phase aqueuse dans le réacteur
- S : concentration en traceur de la phase aqueuse dans le décanteur

L'expérience avec injection échelon de traceur consiste à remplacer à un instant donné le débit d'eau pure par un débit d'eau salée de concentration S_A .

La concentration moyenne en traceur de la phase aqueuse à la sortie du réacteur, supposé parfaitement agité, est de la forme :

$$C = S_A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (\text{A.VIII.8})$$

Le décanteur est alimenté par un courant αq_a de concentration C ; à l'instant t la quantité de traceur m présente dans le décanteur est :

$$m = \alpha q_a \int_0^t C(t) dt = \alpha q_a S_A \left[t - \tau + \tau e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (\text{A.VIII.9})$$

Le volume du réacteur au même instant est :

$$v = v_0 + \alpha q_a t \quad (\text{A.VIII.10})$$

La variation en fonction du temps de la concentration en traceur dans la phase aqueuse du décanteur est donc

$$S = \frac{\alpha q_a S_A (t - \tau + \tau e^{-\frac{t}{\tau}})}{v_0 + \alpha q_a t} \quad (\text{A.VIII.11})$$

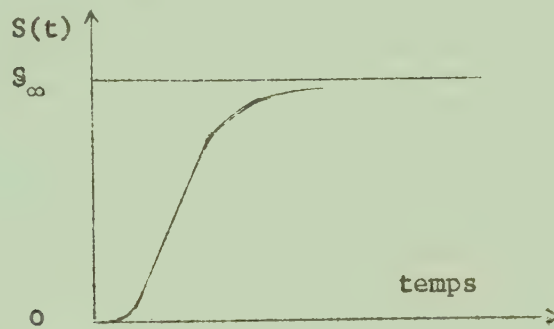


Figure A.VIII.5 . Allure de la courbe $S(t)$; voir également sur la figure A.VIII.7 des exemples de courbes expérimentales

Expérimentalement nous mesurons S_A , v_0 ; le débit αq_a peut l'être également en mesurant à la fin de l'expérience ($t = t_f$) le volume v_f d'eau présent dans le décanteur :

$$\alpha q_a = v_f / t_f.$$

Le temps initial correspondant au moment de l'échange des débits de phase aqueuse ne correspond pas exactement à l'origine théorique de la courbe expérimentale par suite des différents retards introduits par le système de prélèvement. Pour déterminer cette origine nous avons été amené à utiliser la fonction dérivée de $S(t)$; en effet pour les petites valeurs de t , au voisinage de l'origine, le terme $\alpha q_a t$ du dénominateur peut être négligé devant v_0 , il vient alors :

$$S \neq \frac{\alpha q_a S_A}{v_0} (t - \tau + \tau e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{A.VIII.12})$$

$$\text{Soit : } \frac{dS}{dt} = \frac{\alpha q_a S_A}{v_0} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \neq \frac{\alpha q_a S_A}{v_0} \frac{t}{\tau} \quad (\text{A.VIII.13})$$

Si l'on porte $\frac{dS}{dt}$ en fonction du temps, la partie correspondant aux petites valeurs de t sera linéaire ; nous avons donc mesuré la variation de pente de la courbe expérimentale au voisinage de l'origine ; cette méthode peu précise s'est pourtant révélée intéressante puisque dans la majorité des cas, il a été possible de tracer une courbe $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ en fonction du temps, significative (figure A.VIII.7, courbes 10 b et 11 b)

Les résultats relatifs à une série d'expériences correspondant au même temps de passage sont rassemblés sur le tableau A.VIII.1.

n° d'ex- périence	q_A CC/minute	αq_A CC/minute	retard secondes	V/Q secondes	τ exp secondes
1	10	1.7	9	110	79
2	9.6	1.9	8	110	118
3	10	0.6	7	110	116
4	9.2	0.7	15	112	147
5	9.6	1.0	17	110	79
6	9.6	1.0	22	110	120
7	9.8	0.5	30	110	116
8	10.	0.7	15	110	128
9	17.	1.2	34	110	100
10	20	1.6	19	110	85
11	31.	2.1	33.	108	89
12	28	3.7	19	109	110

Tableau A.VIII.1 . Mesures expérimentales du temps de passage τ .

La valeur moyenne des différentes valeurs ainsi obtenues est égale à 107 secondes ce qui est en assez bon accord avec la valeur du rapport $V/Q = 110$ secondes ; malheureusement la trop grande dispersion des résultats nous interdit d'accorder une grande confiance à ces résultats ; nous pensons cependant qu'une méthode de prélèvement plus perfectionnée (par exemple un prélèvement direct à la sortie du réacteur et non par un circuit dérivé) permettrait d'améliorer les résultats.

Figure A.VIII.6. : Distribution des temps de séjour de la phase dispersée. Injection impulsion.

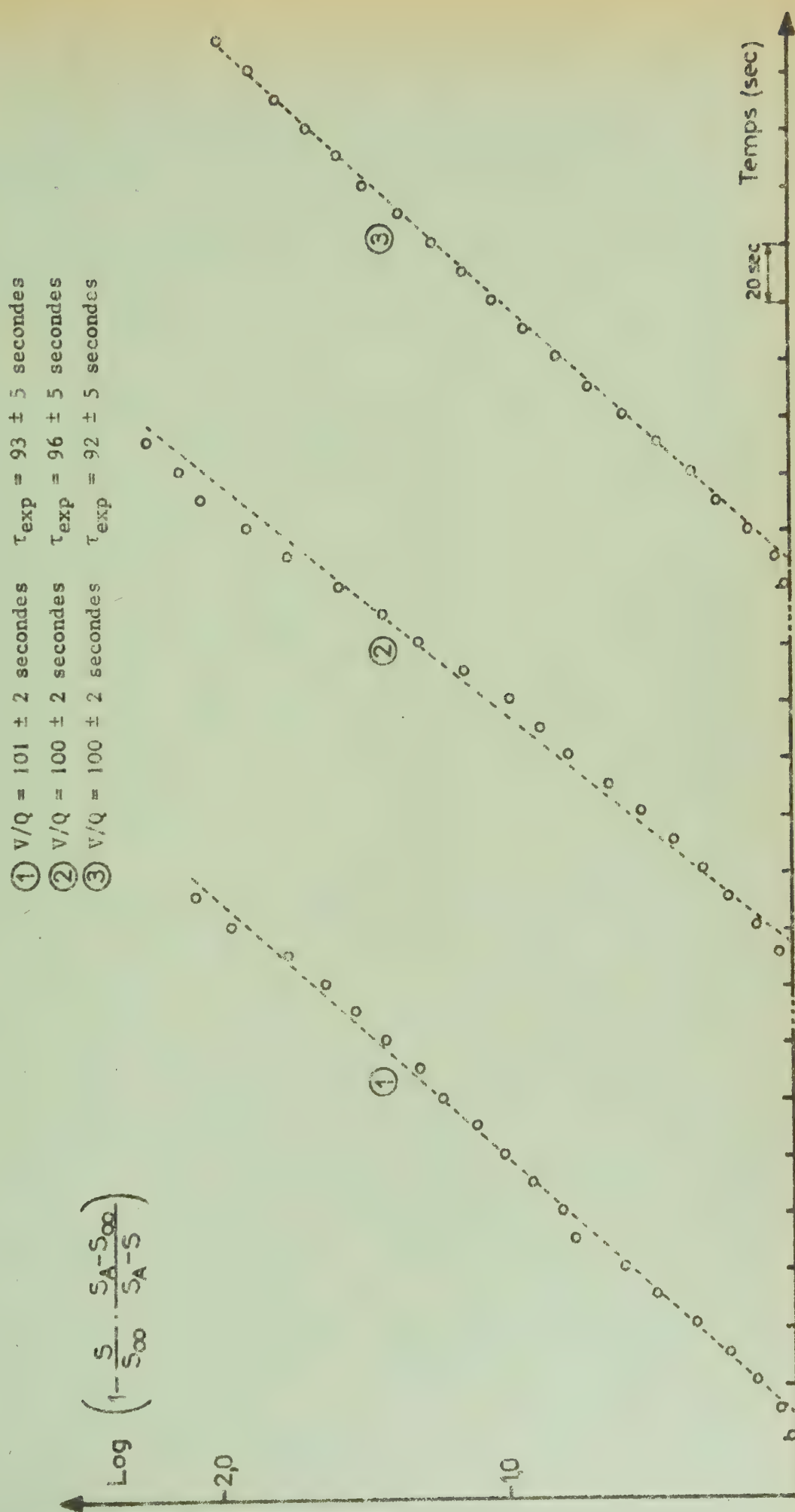
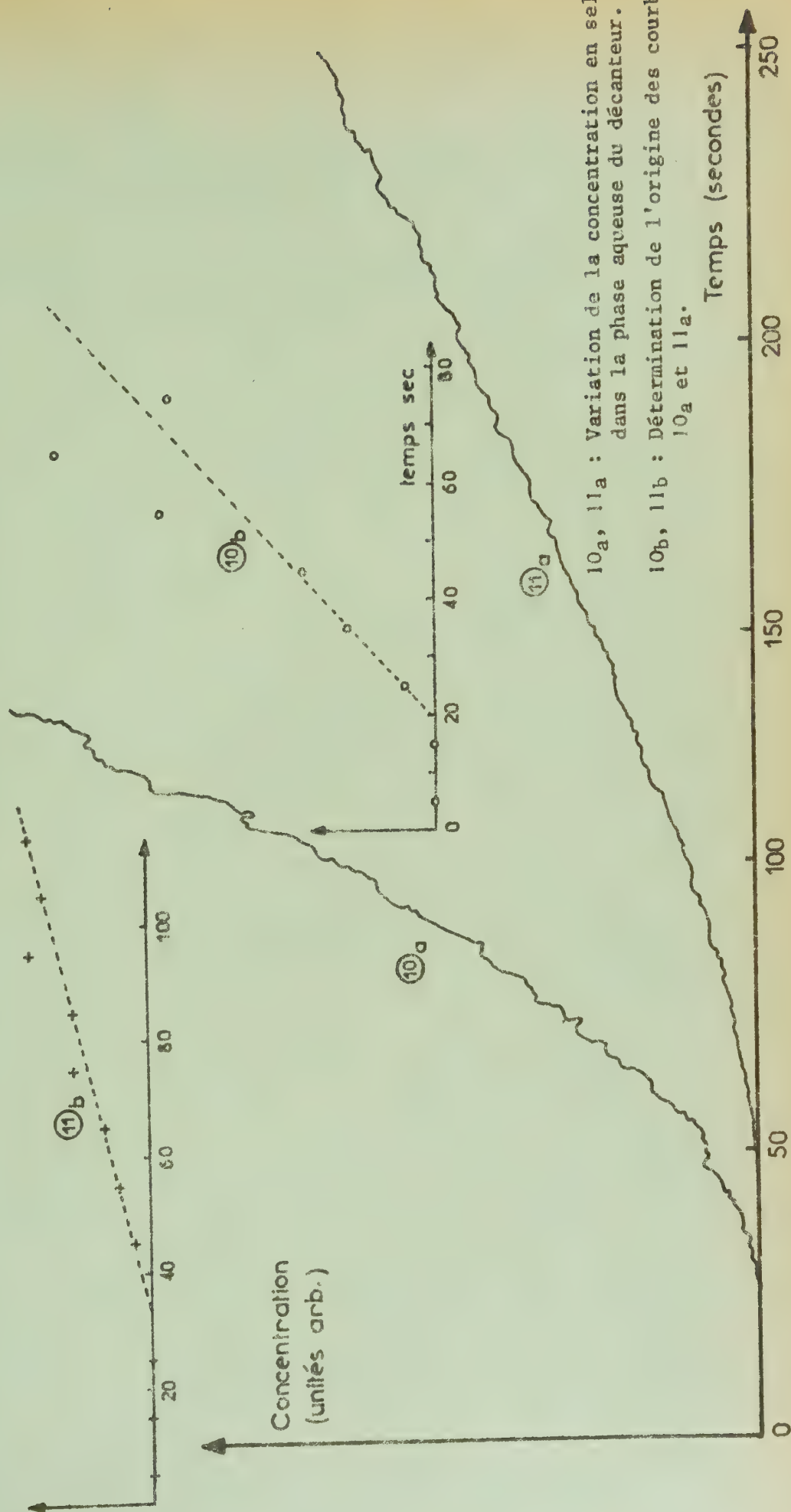


Figure A.VIII.7. : Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase dispersée. Injection échelon.



ANNEXE IXMESURE DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS INDIVIDUELLES DES GOUTTES1- MESURE DE LA CONCENTRATION INDIVIDUELLE D'UNE GOUTTE

Les gouttes, recueillies au moyen d'une pipette, sont placées dans une boîte de Pétri traitée au "Dryfilm" ; cette boîte de Pétri contient de l'huile de paraffine qui, grâce à sa grande viscosité, empêche les gouttes de coalescer entre elles. L'épaisseur de la couche de paraffine est de l'ordre de 3 à 4 mm. Les deux opérations suivantes sont effectuées sous microscope binoculaire (grossissement 15) ; après mesure du diamètre à l'aide d'un micromètre, la goutte est recueillie au moyen d'un grain de résine Amberlite Minoc IRA-904 (le diamètre du grain est de l'ordre du mm).

Le grain de résine est ensuite brisé dans un container de polythène à l'intérieur duquel nous avons versé 1 ml d'eau permutée.

La faible conductance de la solution finale nous impose de prendre de grandes précautions en ce qui concerne la contamination du container ; avant chaque mesure, nous rinçons plusieurs fois le container à l'eau permutée et mesurons la conductance de l'eau de rinçage : nous fixons à cette conductance une borne inférieure en-dessous de laquelle nous considérons le container comme propre (ici $3\mu\Omega$). La mesure est effectuée avec une sonde et un conductimètre Tacussel.

Le traceur utilisé dans le débit de phase aqueuse était de l'acide chlorhydrique de concentration C_0 ($C_0 \sim 6\text{ N}$) ; le réacteur étant en verre et téflon et l'agitateur en acier inoxydable, nous n'avons pas eu de problèmes de corrosion.

Nous avons étalonné la sonde dans le domaine $[10^{-5} C_0, 10^{-6} C_0]$; la variation de la conductance en fonction de la concentration en traceur est bien linéaire ; nous déterminons également la conductance de l'eau permutée utilisée : $2,5\mu\Omega$ (figure 10.1).

Soit ϵ le volume de la goutte de concentration C , nous diluons ce volume dans un volume E d'eau permutée et nous mesurons la conductance Λ en $\mu\Omega$ de cette solution :

$$\begin{cases} \Lambda = k \frac{\epsilon}{E+\epsilon} C \\ k = \text{constante de cellule} \end{cases} \quad (\text{A. IX.1})$$

Comme E est beaucoup plus grand que ϵ ($\epsilon/E \neq 10^{-6}$) il vient :

$$\Lambda = \frac{k}{E} \epsilon C \quad (\text{A. IX.2})$$

Nous supposons alors que le volume de la goutte est proportionnel au cube du diamètre ϕ mesuré au micromètre, ce qui n'est pas rigoureusement exact par suite de la forme de la goutte posée sur la plaque de verre (figure A.IX.1)

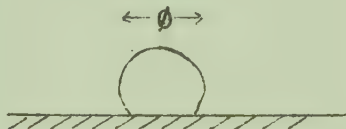


Figure A.IX.1.

Nous avons alors en posant $\epsilon = k' \phi^3$

$$\frac{\Lambda}{\phi^3} = \frac{kk'}{E} C \tag{A.IX.3}$$

La quantité $\frac{\Lambda}{\phi^3}$ que nous dénoterons λ est proportionnelle à C ; nous calculerons, pour chaque distribution, la valeur moyenne de λ , $\bar{\lambda}$. Nous travaillerons ensuite sur la quantité normée $C^* = \frac{\lambda}{2\bar{\lambda}}$; en effet puisque les volumes d'eau pure et d'eau acidifiée mis en présence sont toujours égaux, $\bar{\lambda}$ est proportionnel à $\frac{C_0}{2}$. (C_0 concentration en acide dans le débit d'alimentation).

2- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué trois mesures de distributions de concentrations correspondant à trois temps de passage différents, toutes choses égales par ailleurs (tableau A.IX.1)

n° d'expérience	q_k cc/minute	$a q_a$ cc/minute	$(1-a) q_a$ cc/minute	τ minute
1	689	1.76	1.74	1.44
2	352	0.89	0.88	2.52
3	908	2.23	2.22	1.10

Tableau A.IX.1 . Données numériques.

- q_k = débit de kérosène*
- q_a = débit total de phase aqueuse
- a = fraction de débit aqueux contenant le traceur
- V = volume du réacteur (1000 cc)
- τ = temps de passage.

Pour exploiter les distributions, il faut tenir compte du fait que des gouttes de concentration uniforme ne donnent pas la même valeur de C^* par suite des erreurs de mesures diverses ; la distribution parasite ainsi obtenue peut être assimilée à une courbe de Gauss G dont l'écart-type σ_G est proportionnel à l'abscisse de la moyenne (figure A.IX.2)

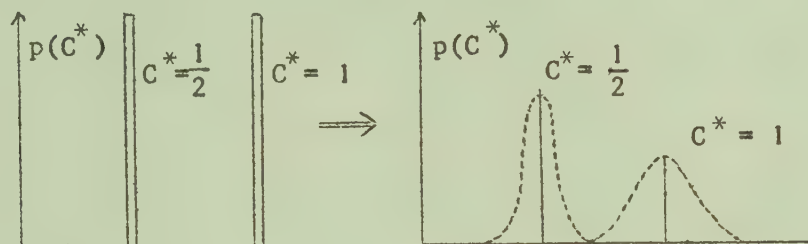


Figure A.IX.2 . Etallement d'un pic de concentration uniforme.

Si nous admettons une variation linéaire de σ_G en fonction de la moyenne, il suffit de connaître deux valeurs particulières de σ_G pour le déterminer en tout point, à savoir :

$$\sigma_G \left(\frac{1}{2} \right) \text{ déterminé expérimentalement}$$

$$\sigma_G (0) = 0$$

Pour l'exploitation des résultats, nous supposons en première approximation que la courbe G a un écart-type constant et égal à $\sigma_G \left(\frac{1}{2} \right)$; dans ce cas connaissant la variance σ_Y^2 de la distribution expérimentale $Y (C^*)$, il est possible de déterminer la variance σ_X^2 de la distribution vraie $X (C^*)$:

$$\sigma_X^2 = \sigma_Y^2 - \sigma_G^2 \left(\frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.IX.4})$$

La connaissance de σ_X^2 nous permet de calculer les paramètres d'interaction h ou ω ; connaissant h ou ω nous recalculons $Y (C^*)$ à partir du système suivant :

$$\begin{cases} Y (C^*) = \int_0^{C^*} Y (u) G (C^* - u) du \\ G (u) = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{(u - C^*)^2}{2 \sigma_G^2} \right) \\ \sigma_G (C^*) = 2 \sigma_G \left(\frac{1}{2} \right) C^* \end{cases} \quad (\text{A.IX.5})$$

C'est cette valeur de $Y (C^*)$ ainsi recalculée, appelée Y théorique, que nous avons reportée sur les figures 10.2 et 10.3.

Nous avons, sur ces figures, porté l'intervalle $[0, C_0]$ en abscisse pour éviter l'introduction dans le texte principal de la notation C^* .

La mesure de la distribution G a été effectuée en dispersant 5 cc d'eau acidifiée de concentration $\frac{C_0}{2}$ dans 1000 cc de kérosène* en réacteur fermé ; 29 échantillons ont été

prélevés ; les résultats sont les suivants :

$$\begin{cases} \bar{\lambda} &= 411 \text{ } \mu\text{U}/\text{mm}^3 \\ \sigma_G^2 \left(\frac{1}{2} \right) &= 0.270 \times 10^{-2} \end{cases} \quad (\text{Tableau A.IX.4})$$

Les résultats, relatifs aux expériences en réacteur ouvert, sont rassemblés sur les tableaux A.IX.2, A.IX.3 et A.IX.5.

n° d'ex- périence	$\bar{\lambda}$ $\mu\text{U}/\text{mm}^3$	σ_Y^2	σ_X^2	nombre d'é- chantillons	h minute ⁻¹	ω minute ⁻¹
1	448	$0.334 \cdot 10^{-1}$	$0.307 \cdot 10^{-1}$	128	2.48	9.9
2	439	$0.182 \cdot 10^{-1}$	$0.155 \cdot 10^{-1}$	150	2.68	10.7
3	406	$0.353 \cdot 10^{-1}$	$0.326 \cdot 10^{-1}$	149	3.03	12.1

n° d'ex- périence	τ	b	I
1	1.44	3.57	14.3
2	2.82	7.57	30.2
3	1.10	3.34	13.3

Tableau A.IX. 2/3 . Résultats expérimentaux.

Tableau A. IX. 4 Histogramme expérimental

en présence d'un ensemble de gouttes de même composition

Classe de concentration	Fraction du nombre total de gouttes
1	0.000
2	0.000
3	0.000
4	0.000
5	0.000
6	0.000
7	0.000
8	0.036
9	0.071
10	0.393
11	0.321
12	0.143
13	0.036
14	0.000
15	0.000
16	0.000
17	0.000
18	0.000
19	0.000
20	0.000

La classe de concentration, de rang i correspond à l'intervalle

$$\left[\frac{i-1}{20} c_0, \frac{i}{20} c_0 \right]$$

Tableau A. IX.5 . Histogrammes de concentrations relatifs aux expériences 1,2,3.

Comparaison avec les histogrammes théoriques corrigés (modèles I.E.M. et I.H.)

Classe de concentration	Fraction du nombre total de gouttes (Expérience 1)			Fraction du nombre total de gouttes (Expérience 2)			Fraction du nombre total de gouttes (Expérience 3)		
	Expé- rience	I.E.M.	I.H.	Expé- rience	I.E.M.	I.H.	Expé- rience	I.E.M.	I.H.
1	0.008	0.031	0.034	0.007	0.015	0.016	0.013	0.033	0.037
2	0.023	0.037	0.011	0.013	0.018	0.003	0.013	0.039	0.012
3	0.055	0.049	0.050	0.013	0.026	0.028	0.020	0.051	0.052
4	0.219	0.088	0.121	0.173	0.065	0.090	0.047	0.091	0.124
5	0.242	0.302	0.296	0.220	0.381	0.374	0.154	0.293	0.287
6	0.227	0.292	0.274	0.413	0.372	0.349	0.302	0.285	0.266
7	0.094	0.086	0.116	0.113	0.064	0.090	0.201	0.088	0.118
8	0.070	0.048	0.046	0.027	0.025	0.024	0.107	0.050	0.048
9	0.016	0.034	0.021	0.000	0.017	0.010	0.054	0.036	0.022
10	0.032	0.021	0.015	0.013	0.010	0.007	0.054	0.023	0.016
11	0.000	0.009	0.011	0.000	0.004	0.005	0.027	0.010	0.012
12	0.016	0.002	0.004	0.000	0.001	0.002	0.007	0.003	0.004

La classe de concentration, de rang i correspond à l'intervalle $\left[\frac{i-1}{10} c_0, \frac{i}{10} c_0 \right]$

Diamètre moyen des gouttes : 0.30 mm.

ANNEXE X

MESURE DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS

INDIVIDUELLES DES GOUTTES (essais divers)

1- LES MESURES DE DISTRIBUTION DE CONCENTRATIONS PAR PRELEVEMENT CONTINU.

Les mesures de distribution des concentrations individuelles des gouttes ont fait l'objet, de notre part, de nombreux essais ; en particulier en explorant la voie de la mesure automatique au moyen d'une sonde conductimétrique placée au sein du réacteur. La sonde utilisée se compose essentiellement de deux fils de platine de 0,5 mm de diamètre distants de 0.3 à 0.5 mm (figure A.X.1.)

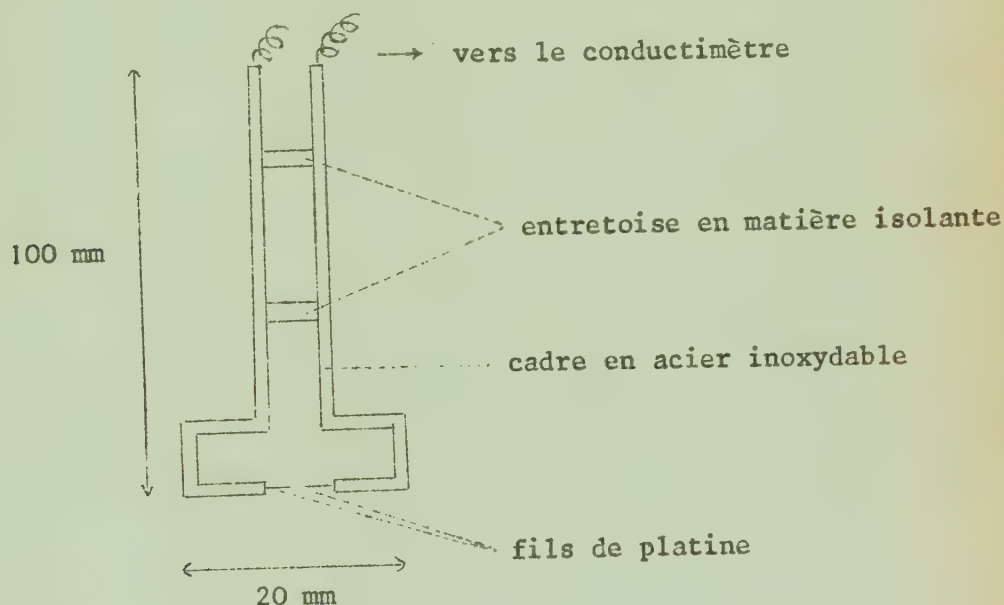


Figure A.X.1. La sonde conductimétrique.

Les gouttes de phase aqueuse viennent se piéger pendant quelques instants entre les électrodes et l'on enregistre un créneau de conductance ; le créneau est échantillonné par un analyseur multicanaux où se construit l'histogramme des conductances. Il faut tenir compte également, lors de l'exploitation des résultats, de la distribution particulière observée lors de la mesure des concentrations d'une population de gouttes identiques (voir annexe IX). La principale difficulté qui nous a fait abandonner cette méthode tient au fait que la sonde se comporte comme un site privilégié de coalescences. Schématiquement on peut considérer qu'en général, plusieurs gouttes viennent se piéger autour des électrodes et coalescent entre elles ; puis lorsque le volume ainsi formé est trop important, la turbulence entraîne tout ou partie du globule de phase aqueuse et le processus recommence (figure A.X.2).

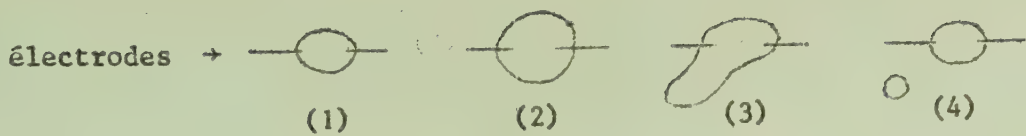


Figure A.X.2. Processus de coalescence sur la sonde.

2- LES MESURES DE DISTRIBUTION DE CONCENTRATIONS PAR TRACAGE RADIOACTIF

Nous tenons à décrire ici une méthode que nous avons mise au point lors d'un séjour au Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE ; méthode que nous n'avons pu ensuite développer à NANCY pour des raisons purement matérielles, en particulier la difficulté d'utiliser des radioéléments hors des centres spécialisés.

Le principe du prélèvement est analogue à celui décrit au chapitre 10 ; seul change le traceur utilisé qui est constitué par un sel radioactif (bromure d'ammonium) ; la radioactivité est due à l'isotope 82 du brome qui est émetteur gamma de période 36 heures. Ce traceur a l'avantage de pouvoir être introduit en très faible quantité dans le courant de phase aqueuse que l'on désire marquer. Après mesure de leur diamètre et prélèvement des gouttes au moyen d'un grain de résine, ces derniers placés dans un container en polyéthylène sont analysés dans un cristal détecteur d'iodure de sodium de forme cylindrique ; cette forme cylindrique permet d'enregistrer la plus grande partie des désintégrations radioactives qui se produisent. Le nombre de désintégrations est proportionnel à la quantité de traceur dans la goutte. La connaissance complémentaire du volume de la goutte nous permet d'atteindre la concentration en traceur.

n° d'expérience	Débit de kérosène* cc/minute	Débit d'eau marquée cc/minute	Débit d'eau pure cc/minute	τ minute
1	1.154	5.5	6.0	2.58
2	1.154	5.5	6.0	2.58
3	1.452	6.5	6.5	2.05

Tableau A.X.1. Données numériques.

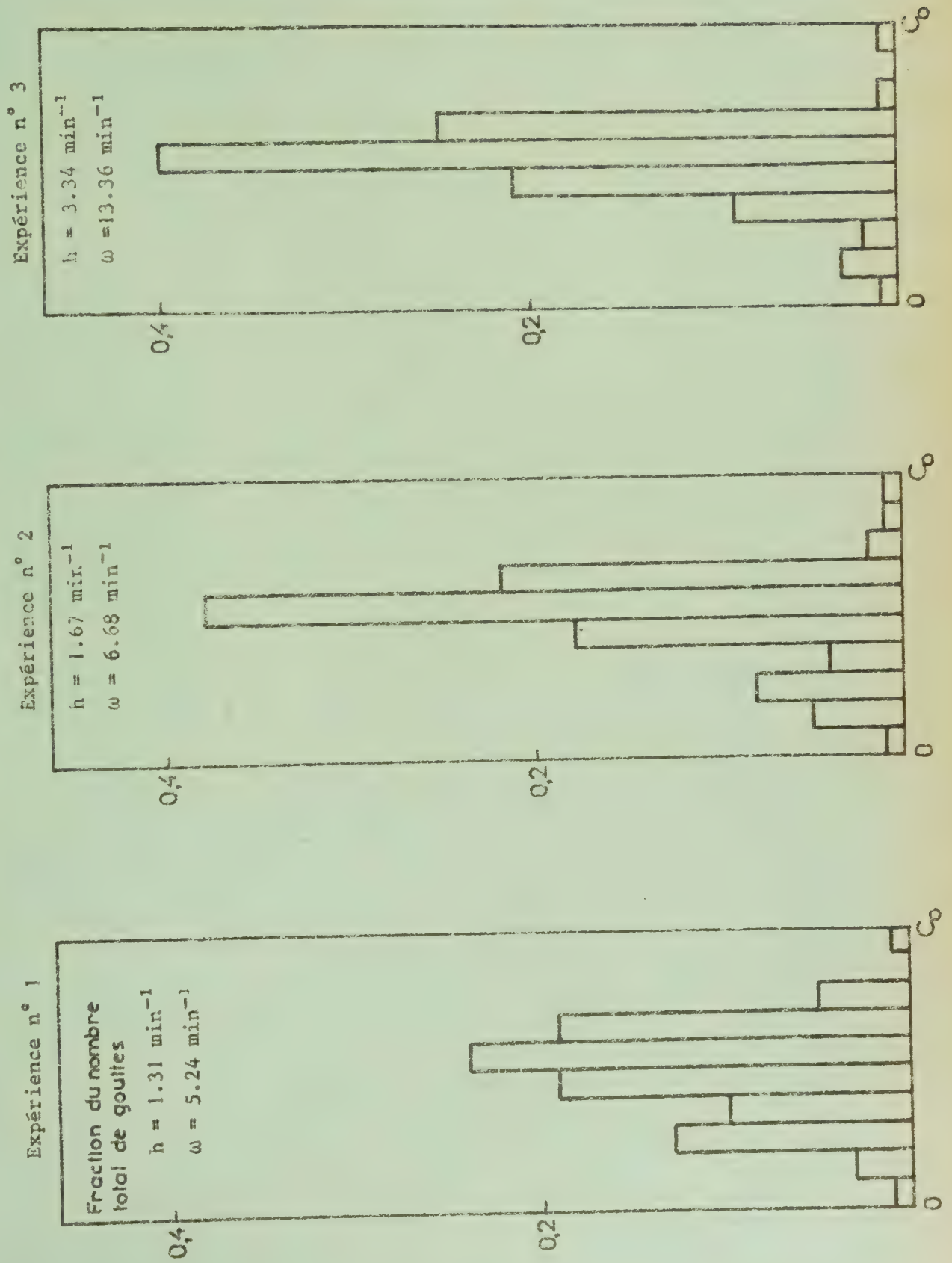
Le volume du réacteur était de 3 litres, l'agitation de 700 tr/minute (turbine à 6 pales) ; les solutions d'eau marquée avaient une radioactivité initiale de 60 mCurie/litre.

Les histogrammes de concentrations ont été exploités à partir de l'écart-type de la distribution (Les résultats sont rassemblés dans le tableau A.X.2 et les figures A.X.3).

n° d'expérience	nombre d'échantillons	σ^2	h minute ⁻¹	ω minute ⁻¹
1	113	$3.21 \cdot 10^{-2}$	1.31	5.24
2	86	$2.60 \cdot 10^{-2}$	1.67	6.68
3	97	$1.66 \cdot 10^{-2}$	3.34	13.36

Tableau A.X.2. Résultats expérimentaux.

Figure A. X.3. : Histogrammes de concentrations. Mesures en régime permanent avec traceur radioactif.



ANNEXE XI

ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE IODURE-IODATE.

DETAILS EXPERIMENTAUX. EXPLOITATION DES RESULTATS.

1- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les solutions de réactifs utilisés au cours de nos diverses expériences avaient les compositions suivantes :

Solution d'iodate	iodate	:	10.00 g/l	4.672×10^{-2} mole/litre
	acide citrique	:	210.00 g/l	1 mole/litre
	soude	:	60.00 g/l	1.5 mole/litre

Solution d'iodure	iodure	:	34.00 g/l	2.048×10^{-1} mole/litre
	acide citrique	:	210.00 g/l	1 mole/litre
	soude	:	60.00 g/l	1.5 mole/litre

L'expérience en réacteur fermé consiste à mettre en contact un volume v_A d'iodate et un volume v_B d'iodure que l'on verse ensuite le plus rapidement possible dans le réacteur ; l'iode libéré par la réaction est extrait par le kérosène* et mesuré, après prélèvement à la seringue, par spectrophotométrie. Les béchers, contenant initialement les réactifs, sont traités au Dryfilm pour réaliser un transvasement aussi complet que possible.

Dans la suite de l'exposé, nous désignerons l'iodate par la lettre A et l'iodure par la lettre B ; C'_{AO} et C'_{BO} sont les concentrations en iodure et iodate des solutions mères, C_{AO} et C_{BO} , les concentrations réelles au début de la réaction :

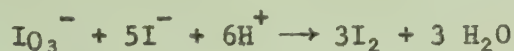
$$C_{AO} = \frac{v_A C'_{AO}}{v_A + v_B} ; \quad C_{BO} = \frac{v_B C'_{BO}}{v_A + v_B} ; \quad M = \frac{C_{BO}}{C_{AO}}$$

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les tableaux A.XI.1, A.XI.2, A.XI.3.

La température moyenne pour les huit premières expériences était de 19.0°C ; pour les trois dernières expériences le dégagement de chaleur produit par la turbine d'agitation a fortement perturbé la cinétique ; les calculs d'optimisation de k' et k'' ont donc porté uniquement sur les expériences 1 à 8.

2- MISE EN EQUATION ET EXPLOITATION NUMERIQUE

Nous rappelons la stoechiométrie de la réaction :



La cinétique est de la forme $r = \frac{k'}{1+k''C_B} C_A C_B^2$ (A.XI.1)

1er Cas $M < 5$ nous posons

$$\begin{cases} C_A = C_{AO} \left(1 - \frac{MX}{5}\right) \\ C_B = M C_{AO} (1-X) \\ \frac{dX}{dt} = 5k' M C_{AO}^2 \frac{(1-X)^2 \left(1 - \frac{MX}{5}\right)}{1+k'' M C_{AO} (1-X)} \\ (1-X) = \text{taux de conversion de B} \end{cases} \quad (\text{A.XI.2})$$

2ème Cas $M > 5$ nous posons

$$\begin{cases} C_A = C_{AO} (1-X) \\ C_B = C_{AO} M \left(1 - \frac{5X}{M}\right) \\ \frac{dX}{dt} = k' M^2 C_{AO}^2 \frac{(1-X) \left(1 - \frac{5X}{M}\right)^2}{1+k'' M C_{AO} \left(1 - \frac{5X}{M}\right)} \\ (1-X) = \text{taux de conversion de A} \end{cases} \quad (\text{A.XI.3})$$

3ème Cas $M = 5$ nous posons

$$\begin{cases} C_A = C_{AO} (1-X) \\ C_B = 5 C_{AO} (1-X) \\ \frac{dX}{dt} = 25 k' C_{AO}^2 \frac{(1-X)^3}{1+ 5k'' C_{AO} (1-X)} \end{cases} \quad (\text{A.XI.4})$$

Numériquement nous cherchons quelles sont les valeurs de k' et k'' qui minimisent la fonction d'écart $\sum_1 (X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{théo}})^2$; (X_i correspondant au temps t_i).

3- REMARQUES SUR L'INFLUENCE DE L'EQUILIBRE IONIQUE $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$

Nous savons que l'iode en présence d'iodure subit une réaction de complexation telle que dans nos conditions :

$$\begin{cases} \frac{C_{\text{I}} - C_{\text{I}_2}}{C_{\text{I}_3^-}} = \ell \\ \ell = 5.10^{-3} \text{ mole/litre} \end{cases} \quad (\text{A.XI.5})$$

Expérimentalement nous mesurons, pour suivre la réaction, la vitesse d'apparition de l'iode dans le kérosène* ; en fin de réaction nous mesurons la concentration finale en iode soit $C_{I_2, k} (\infty)$ et nous travaillons sur la quantité normée :

$$\frac{C_{I_2, k} (t)}{C_{I_2, k} (\infty)} \quad \text{que nous assimilons à } X.$$

Nous allons montrer que dans l'hypothèse d'une grande vitesse de transfert inter-phase de l'iode, cette méthode de calcul est parfaitement justifiée ; nous ferons l'hypothèse, dans tout ce qui suit, que les ions I^- et I_3^- se comportent approximativement de la même façon vis-à-vis de l'ion iodate ; cette hypothèse est justifiée par les expériences de ABEL E. et Coll. [23]. Les différentes équations relatives au calcul sont les suivantes

$$\text{équilibre d'association} \quad : C_{I^-} - C_{I_2, \text{eau}} = l C_{I_3^-}$$

$$\text{équilibre de partage de l'iode} : C_{I_2, \text{eau}} = m C_{I_2, k}$$

équations de conservation de

$$\text{la matière} \quad : \text{iodure} : C_{I_3^-} + C_{I^-} = C_0 (1-X)$$

$$\text{iode} : C_{I_3^-} + C_{I_2, \text{eau}} + \frac{1}{\phi} C_{I_2, k} = \frac{3 C_0 X}{5}$$

Nomenclature :

$C_{I_2, \text{eau}}$: concentration de l'iode dans la phase aqueuse

$C_{I_2, k}$: concentration de l'iode dans la phase organique

C_0 : concentration initiale en iodure

l : constante d'équilibre

ϕ : rapport de phase (volume d'eau/volume de kérosène*)

m : coefficient de partage de l'iode entre l'eau et le kérosène*.

Si nous combinons les quatre équations précédentes, il vient :

$$C_0(1-X) + (m + \frac{1}{\phi}) (C_{I_2, k} + \frac{l}{m}) = \frac{3 C_0 X}{5 C_{I_2, k}} (C_{I_2, k} + \frac{l}{m}) \quad (\text{A.XI.6})$$

$$\text{avec } C_{I_2, k} (\infty) = \frac{3 C_0}{5(m + \frac{1}{\phi})} \quad \text{soit } C_{I_2, k} = \frac{3 C_0 Y}{5(m + \frac{1}{\phi})} \quad (Y \text{ compris entre } 0 \text{ et } 1)$$

nous avons alors la relation finale :

$$X = Y \left[1 + \frac{C_0 (1-Y)}{\frac{8 C_0 Y}{5} + l (1 + \frac{1}{m\phi})} \right] \quad (\text{A.XI.7})$$

La quantité $\beta = \frac{C_0 (1-Y)}{\frac{8C_0 Y}{5} + l (1 + \frac{1}{m\phi})}$ est une fonction décroissante de Y ; elle est maximum pour Y = 0 et vaut alors environ 2.10^{-3} ; nous pouvons donc confondre X et Y avec une excellente approximation.

(valeurs numériques des constantes : $m = 2.10^{-2}$; $l = 5.10^{-3}$ mole/litre ;
 $C_0 = 10^{-1}$ mole/litre ; $\phi = 5.10^{-3}$).

Tableau A.XI.1. Expériences en réacteur fermé. Données numériques.

n° d'expérience	VA cc	VB cc	CAO × 10 ² mole/litre	CBO × 10 ² mole/litre	M	Agitation tr/minute
1	2.55	2.18	2.515	9.454	3.76	450
2	2.55	2.28	2.468	9.660	3.91	450
3	2.55	2.30	2.455	9.717	3.96	450
4	2.34	4.44	1.613	13.410	8.31	450
5	4.89	2.17	3.236	6.297	1.95	450
6	5.01	2.24	3.228	6.533	1.96	450
7	2.45	4.51	1.645	13.270	8.07	450
8	2.52	2.14	2.524	9.417	3.73	350
9	2.43	2.17	2.495	9.544	3.82	720
10	2.69	2.34	2.472	9.655	3.91	950
11	2.64	2.34	2.478	9.625	3.88	1350

Température moyenne pour les 8 premières expériences : 19.0°C

Tableau A.XI.2. Expériences en réacteur fermé. Résultats expérimentaux
(expériences 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)

Temps	Avancement										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.25	0.321	0.282	0.332	0.444	0.402	0.394	0.477	0.323	0.426	0.420	0.468
0.50	0.511	-	0.520	0.662	0.612	0.594	0.666	0.503	0.587	0.560	0.612
0.75	0.618	0.581	0.623	0.773	0.724	0.714	0.765	0.617	0.668	0.643	0.699
1.00	0.678	0.659	0.689	0.855	0.794	0.770	0.819	0.683	0.729	0.691	0.738
1.50	0.759	0.745	0.764	0.910	0.865	0.851	0.898	0.756	0.802	0.766	0.812
2.00	0.808	0.790	0.818	0.954	0.906	0.883	0.931	0.805	0.851	0.814	0.853
2.50	0.856	0.835	-	0.965	0.917	0.907	0.951	0.843	0.887	-	-
3.00	0.852	0.846	0.861	0.978	0.941	0.917	0.965	0.873	0.899	0.861	0.904
3.50	0.875	0.869	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.00	0.897	0.874	0.904	0.990	0.957	0.947	0.976	0.889	0.937	0.886	0.925
5.00	0.916	0.914	0.910	0.990	0.963	0.952	0.986	-	-	-	-
6.00	0.922	0.920	-	-	0.968	-	-	0.931	0.967	0.928	0.961
7.00	-	-	0.945	0.994	-	0.977	0.981	-	-	-	-
8.00	0.952	0.944	-	-	0.977	-	-	0.951	0.985	0.937	-
9.00	-	-	0.953	0.999	-	0.977	0.986	-	-	-	0.969
10.00	-	-	-	-	0.986	-	-	-	0.985	-	-
11.00	-	0.955	0.976	-	-	0.977	0.986	0.968	-	0.951	-

Tableau A.XI.3. Comparaisons entre résultats expérimentaux et valeurs théoriques pour trois valeurs différentes du paramètre M. (expériences en réacteur fermé).

Temps (minute)	Avancement X					
	M = 3.86		M = 1.95		M = 8.19	
	X _{exp}	X _{théo}	X _{exp}	X _{théo}	X _{exp}	X _{théo}
0.25	0.314	0.374	0.398	0.423	0.460	0.439
0.50	0.511	0.541	0.603	0.606	0.664	0.633
0.75	0.610	0.635	0.719	0.706	0.769	0.742
1.00	0.677	0.697	0.762	0.767	0.837	0.811
1.50	0.756	0.773	0.852	0.838	0.904	0.890
2.00	0.805	0.817	0.894	0.876	0.942	0.933
2.50	0.838	0.846	0.912	0.901	0.958	0.957
3.00	0.858	0.868	0.929	0.917	0.972	0.972
3.50	0.872	0.884	0.952	0.938	-	-
4.00	0.891	0.896	0.957	0.951	0.983	0.968
5.00	0.913	0.914	0.968	0.959	0.992	0.994
6.00	0.924	0.927	0.977	0.965	-	-
7.00	0.945	0.936	0.977	0.969	0.987	0.999
8.00	0.949	0.943	0.977	0.973	-	-
9.00	0.953	0.949	0.986	0.976	0.992	0.999
11.00	0.966	0.958	0.977	0.978	0.986	0.999

Les expériences 1, 2, 3, 8 ont été regroupées pour permettre de calculer une courbe expérimentale moyenne ($M = 3.86$; $CAO = 2.483 \times 10^{-2}$ mole/l.) ; les courbes 4 et 7 ($M = 8.19$; $CAO = 1.629 \times 10^{-2}$ mole/), 5 et 6 ($M = 1.95$; $CAO = 3.232 \times 10^{-2}$ mole/l.) ont été regroupées de la même façon.

ANNEXE XII

MESURES DU PARAMETRE D'INTERACTION PAR L'INTERMEDIAIRE

D'UNE REACTION CHIMIQUE (compléments)

1- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences de mesure du paramètre d'interaction, de type chimique, sont de trois sortes :

Expérience de type 2A : Alimentation du réacteur par un courant de réactifs iodure, iodate prémélangés avant d'être dispersés (réaction lente en milieu tampon acide citrique/soude).

Expérience de type 2B : Alimentation du réacteur par un courant d'iodure et un courant d'iodate (réaction lente en milieu tampon).

Expérience de type 2C : Alimentation du réacteur par un courant d'iodure et un courant d'iodate (réaction rapide en milieu acide).

Les résultats expérimentaux relatifs aux expériences de type 2A et 2B sont groupés dans le tableau A.XII.1, les résultats relatifs aux expériences du type 2C dans le tableau A.XII.2.

2- EXPLOITATION NUMERIQUE

2.1. Expérience du type 2A : nous avons été amené à résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = - \frac{k' C_{AO}^2}{1+k'' C_{AO} y} x y^2 + h (\bar{x}-x) \\ y = M - 5 + 5x \\ \bar{x} = \int_0^\infty \frac{x}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt \\ z = 1 - \frac{\bar{y}}{M} = \frac{5}{M} (1-\bar{x}) \end{array} \right. \quad \begin{cases} x = 1 \\ t = 0 \end{cases} \quad (A.XII.1)$$

Les données numériques sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} k' &= 698 \quad \text{mole}^{-2} \text{ minute}^{-1} \\ k'' &= 25.2 \quad \text{mole}^{-1} \\ C_{AO} &= 2.487 \times 10^{-2} \text{ mole/litre (valeur moyenne pour 12 expériences)} \\ M &= 3.85 \text{ (valeur moyenne pour 12 expériences)} \\ \tau &= \text{variable en minute} \\ h &= \text{variable en minute}^{-1} \end{array}$$

2.2 Expériences du type 2B : nous avons été amené à résoudre le système :

$$\begin{cases} \frac{dx_A}{dt} = - \frac{k' C_{AO}^2}{1+k'' C_{AO} y_A} x_A y_A^2 + h (\bar{x}-x_A) \\ \frac{dy_A}{dt} = - \frac{5k' C_{AO}^2}{1+k'' C_{AO} y_A} x_A y_A^2 + h (\bar{y}-y_A) \end{cases} \quad t = 0 \begin{cases} x_A = \frac{1}{a} \\ y_A = 0 \end{cases} \quad (A.XII.2)$$

$$\begin{cases} \frac{dx_B}{dt} = - \frac{k' C_{AO}^2}{1+k'' C_{AO} y_B} x_B y_B^2 + h (\bar{x}-x_B) \\ \frac{dy_B}{dt} = - \frac{5k' C_{AO}^2}{1+k'' C_{AO} y_B} x_B y_B^2 + h (\bar{y}-y_B) \end{cases} \quad t = 0 \begin{cases} x_B = 0 \\ y_B = \frac{M}{1-a} \end{cases} \quad (A.XII.3)$$

$$\begin{cases} \bar{x} = a \int_0^\infty \frac{x_A}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt + (1-a) \int_0^\infty \frac{x_B}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt \\ z = 1 - \frac{\bar{y}}{M} = \frac{5}{M} (1-\bar{x}) \quad M < 5 \end{cases} \quad (A.XII.4)$$

Les données numériques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} k' &= 698 \text{ mole}^{-2} \text{ minute}^{-1} \\ k'' &= 25.2 \text{ mole}^{-1} \\ C_{AO} &= 2.487 \times 10^{-2} \text{ mole/litre} \\ M &= 3.85 \\ a &= 0.530 \\ \tau &= \text{variable en minute} \\ h &= \text{variable en minute}^{-1} \end{aligned}$$

2.3 Expériences du type 2C : * Modèle I.E.M.

$$z = \frac{5}{M} (1-\bar{x}) = \frac{5h\tau}{M(1+h\tau)} \left[1-a \left(1-\frac{M}{5}\right) \left(1 + \frac{1-a}{a} \left(\frac{5-M}{5 + \frac{aM}{1-a}}\right)^{\frac{1}{h\tau}}\right) \right] \quad (A.XII.5)$$

Les données numériques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} M &= 4.64 \text{ (moyenne pour les 4 premières expériences)} \\ M &= 3.88 \text{ (moyenne pour les 2 dernières expériences)} \\ a &= 0.528 \\ \tau &= \text{variable en minute} \\ h &= \text{variable en minute}^{-1} \end{aligned}$$

* Modèle I.H.

Nombre de classes de concentrations de $[0, C'_{AO}] = 20$

Nombre de classes de concentrations de $[0, C'_{BO}] = 20$

Pas d'intégration Δt tel que $\omega \Delta t = 1$.

Les résultats théoriques relatifs à l'ensemble des expériences sont groupés dans les tableaux A.XII.3., A.XII.4., A.XII.5., A.XII.6.

Tableau A. XII. 1. Résultats expérimentaux relatifs aux expériences

de type 2A et 2B

Numéro d'expérience	q_A cc/minute	q_B cc/minute	a	$C_{AO} \times 10^2$ mole/litre	$C_{BO} \times 10^2$ mole/litre	M	q_K cc/minute	τ minute	Z Expérience 2A	Z Expérience 2B
1	1.01	0.90	0.529	2.474	9.636	3.89	375.0	2.44	0.663	0.554
2	2.17	1.92	0.530	2.476	9.576	3.88	783.3	1.17	0.568	0.442
3	2.72	2.45	0.526	2.456	9.713	3.95	1034.0	0.89	0.532	0.450
4	2.66	2.31	0.535	2.502	9.510	3.80	975.5	0.94	0.526	0.397
5	1.58	1.42	0.527	2.458	9.704	3.95	578.0	1.58	0.614	0.496
6	0.47	0.40	0.540	2.523	9.422	3.73	167.8	5.45	0.799	0.722
7	0.64	0.58	0.524	2.461	9.693	3.94	239.5	3.82	0.778	0.668
8	0.80	0.70	0.533	2.496	9.537	3.82	295.5	3.10	0.744	0.622
9	0.51	0.46	0.526	2.455	9.717	3.96	185.5	4.93	0.798	0.699
10	1.11	0.94	0.541	2.525	9.410	3.73	395.0	2.32	0.685	0.577
11	1.04	0.87	0.544	2.541	9.342	3.68	363.9	2.51	0.698	—
12	1.01	0.90	0.529	2.471	9.650	3.90	385.9	2.37	0.700	—

V = 920 cc
 $C'_{AO} = 4.672 \times 10^{-2}$ mole/litre (solution tamponnée) ; densité moyenne de la solution organique : 0.99
 $C'_{BO} = 2.043 \times 10^{-1}$ mole/litre (solution tamponnée) ; densité moyenne de la solution d'iodate : 1.12
densité moyenne de la solution d'iodure : 1.13

Température comprise entre 18.5°C et 19.5°C

Tableau A.XII.2. Résultats expérimentaux relatifs aux expériences de type 2C.

n° d'ex- périence	qA cc/minute	qB cc/minute	a	C _{AO} × 10 ² mole/litre	C _{BO} × 10 ² mole/litre	M	Gk cc/minute	T minute	Z
1	1.01	0.92	0.522	2.133	10.088	4.73	3.82	2.40	0.862
2	2.13	1.88	0.531	2.171	9.893	4.56	7.74	1.18	0.749
3	2.76	2.43	0.532	2.173	9.882	4.55	10.29	0.89	0.676
4	2.67	2.45	0.532	2.132	10.098	4.74	9.70	0.94	0.688
5	1.61	1.41	0.532	2.487	9.532	3.85	5.67	1.61	0.843
6	0.46	0.41	0.529	2.471	9.653	3.91	1.63	5.61	0.969

V = 920 cc

C'AO = 4.086 10⁻² mole/litre (solution acide)

C'BO = 2.111 10⁻¹ mole/litre (solution acide)

C'AO = 4.673 10⁻² mole/litre (solution acide)

C'BO = 2.049 10⁻¹ mole/litre (solution acide)

expériences 1,2,3,4.

expériences 5,6.

densité moyenne de la solution organique : 0.99

densité moyenne de la solution d'iodate : 1.08

densité moyenne de la solution d'iodure : 1.10

Tableau A.XII.3. Bornes théoriques calculées dans les hypothèses du mélange maximal et de la ségrégation totale.

Numéro d'expériences	Expériences du type 2A		
	Z _{exp}	Z _{ST}	Z _{MM}
1	0.663	0.718	0.653
2	0.568	0.595	0.547
3	0.532	0.542	0.501
4	0.526	0.558	0.515
5	0.614	0.647	0.591
6	0.799	0.827	0.755
7	0.778	0.778	0.707
8	0.744	0.754	0.687
9	0.798	0.808	0.735
10	0.685	0.716	0.653
11	0.698	0.731	0.666
12	0.700	0.712	0.647

Tableau A.XII.4. Avancement théorique calculé à partir du modèle I.E.M. (expérience 2A et 2B), $h=2 \text{ minutes}^{-1}$. Conditions expérimentales correspondant aux expériences 1 à 12.

Temps de passage (minute)	Avancement Z	
	Exp. 2A	Exp. 2B
0.25	0.304	0.137
0.50	0.425	0.263
0.75	0.497	0.349
1.00	0.546	0.412
1.50	0.611	0.497
2.00	0.654	0.554
2.50	0.684	0.595
3.00	0.708	0.626
3.50	-	0.652
4.00	0.742	0.672
4.50	0.755	0.690
5.00	0.766	0.704
5.50	0.776	0.717
6.00	0.785	-

Tableau A.XII.5. Avancement calculé à partir du modèle I.E.M. (expérience 2C),
 $h = 2.3 \text{ minutes}^{-1}$. Conditions opératoires correspondant aux expériences
1 à 6.

Temps de passage (minute)	Avancement	
	M =3.88	M.4.64
0.2	0.358	0.327
0.6	0.642	0.599
1.0	0.754	0.717
1.4	0.813	0.781
1.8	0.849	0.822
2.2	0.874	0.850
2.6	0.892	0.870
3.0	0.905	0.886
3.4	0.915	0.898
3.8	0.924	0.908
4.2	0.931	0.916
4.6	0.936	0.923
5.0	0.941	0.928
5.4	0.945	0.933
5.8	0.949	0.938

Tableau A.XII.6. Avancement calculé à partir du modèle I.H. (expérience 2C). Conditions
opératoires correspondant aux expériences 1 à 4.

$I = \omega \tau$	Z
2	0.398
4	0.540
6	0.621
8	0.674
10	0.711
12	0.739
14	0.760
16	0.776
18	0.789
20	0.798

ANNEXE XIII

DESCRIPTION D'UN MODELE A DEUX PARAMETRES

Les hypothèses sur lesquelles nous nous appuyons pour établir ce modèle d'interaction sont les suivantes :

- * toutes les gouttes ont la même taille
- * la probabilité de coalescence entre gouttes est indépendante de la concentration
- * lorsque deux gouttes coalescent, il y a échange partiel de matière et redispersion immédiate ; cet échange peut être schématisé comme suit : (figure A.XIII.1.)

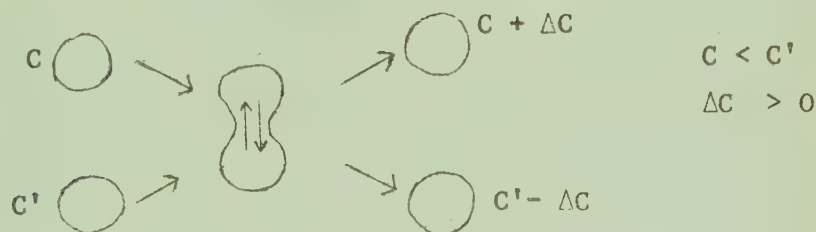


Figure A.XIII.1.

L'échange de matière se traduit par l'enrichissement en traceur de la goutte la moins concentrée et l'appauvrissement de la goutte la plus concentrée, de la même quantité ΔC telle que :

$$\Delta C = \frac{H}{2} (C' - C) \quad \Delta C > 0 \quad (\text{A.XIII.1.})$$

- * l'intensité de l'interaction est caractérisée par une fréquence ω définie au chapitre 2.

Considérons maintenant le cas du modèle I.E.M. ; celui-ci est caractérisé par l'évolution de deux groupes de gouttes distinctes, dont les concentrations tendent vers une concentration moyenne $\bar{C}$; cette évolution est peu naturelle, mais on peut considérer qu'elle représente l'évolution de la concentration moyenne partielle $\bar{C}_1$ des gouttes de concentration inférieure à $\bar{C}$ d'une part et l'évolution de la concentration moyenne $\bar{C}_2$ des gouttes de concentration supérieure à $\bar{C}$ d'autre part (figure A.XIII.2)

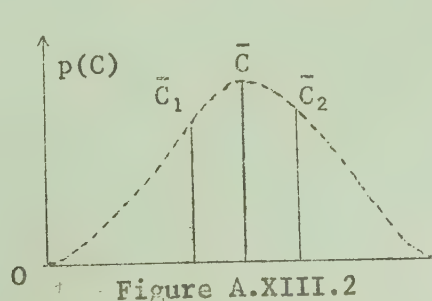


Figure A.XIII.2

Imaginons qu'à l'instant t , on ait dans notre réacteur deux familles de N et N' gouttes de concentrations C et C' ; l'interaction est caractérisée par une fréquence ω et un coefficient H . La concentration moyenne $\bar{C}$ de ces gouttes est telle que

$$\bar{C} = \frac{NC + N'C'}{N + N'} \quad (\text{A.XIII.2})$$

Pendant l'intervalle dt , une fraction ωdt des gouttes subit des coalescences ; les coalescences efficaces seront celles qui font intervenir des gouttes différentes ; il y aura $\frac{NN'}{N + N'} \omega dt$ coalescences de ce type ; elles donneront lieu à la formation de $dN = \frac{NN'}{N + N'} \omega dt$ gouttes de concentration $C + \Delta C$ et dN gouttes de concentration $C' - \Delta C$; $\Delta C = \frac{H}{2} (C - C')$. (figure A.XIII.3)

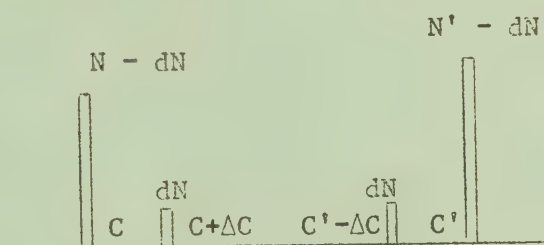


Figure A.XIII.3.

Pour continuer à conserver deux familles de gouttes nous ferons une simplification en assimilant les deux familles de gouttes de concentrations C et $C + \Delta C$ à une famille unique de concentration intermédiaire $C + dC$ telle que

$$N dC = \Delta C dN \quad (\text{A.XIII.3})$$

$$\text{Soit : } \frac{dC}{dt} = \frac{H}{2} \omega \frac{N'}{N + N'} (C' - C) = \frac{H\omega}{2} (\bar{C} - C) \quad (\text{A.XIII.4})$$

De même nous assimilons les deux familles de gouttes de concentrations C' et $C' - \Delta C$ à une famille unique de concentration $C' - dC'$ telle que

$$\frac{dC'}{dt} = \frac{H\omega}{2} (\bar{C} - C') \quad (\text{A.XIII.5})$$

Nous retrouvons bien dans les relations (A.XIII.4) et (A.XIII.5) l'équation fondamentale du modèle I.E.M. pour lequel $h = \frac{H\omega}{2}$; la compatibilité au niveau des variances avec le modèle I.H. (pour lequel $H = 1$) exige que $H = \frac{1}{2}$. (voir annexe V)

Ceci s'explique si l'on se souvient qu'assimiler les gouttes de concentrations C et $C + \Delta C$ à une seule famille revient à effectuer une interaction supplémentaire entre ces gouttes ; de même pour les gouttes de concentrations C' et $C' - \Delta C$. Cette interaction supplémentaire rend caduque la notion de fréquence d'interaction, et il vaut mieux alors conserver le paramètre $h = \frac{H\omega}{2}$ purement phénoménologique.

ANNEXE XIV

LE MODELE D'INTERACTION HOMOGENE SIMPLIFIE

Ce modèle très sommaire a été utilisé par MADDEN et Coll. [¹⁵], GROOTHUIS et Coll. [¹⁶], pour interpréter leurs résultats expérimentaux (chapitre 12) ; il repose sur les hypothèses suivantes :

- * toutes les gouttes ont même taille
- * la probabilité de coalescence est la même pour toutes les gouttes
- * il existe deux types seulement de gouttes : le type α et le type β .

Lorsque deux gouttes entrent en collision, trois cas peuvent se produire :

- 1) deux gouttes de type α donnent, après interaction, deux gouttes de type α .
- 2) deux gouttes de type β donnent, après interaction, deux gouttes de type β .
- 3) deux gouttes de type α et β donnent, après interaction, deux gouttes de type β .

Considérons un réacteur fermé contenant initialement aN gouttes de type α et $(1-a)N$ gouttes de type β ; à l'instant t il y a dans le réacteur N_α et N_β gouttes de types α et β ; si l'on appelle ω la fréquence d'interaction définie classiquement, il vient :

$$\begin{cases} \frac{dN_\alpha}{dt} = - \omega \frac{N_\alpha (N - N_\alpha)}{N} \\ \frac{dN_\beta}{dt} = + \omega \frac{N_\beta (N - N_\beta)}{N} \end{cases} \quad (\text{A.XIV.1})$$

Soit en résolvant :

$$\begin{cases} N_\alpha = \frac{N}{1 + \frac{1-a}{a} e^{\omega t}} \\ N_\beta = \frac{N}{1 + \frac{a}{1-a} e^{-\omega t}} \end{cases} \quad (\text{A.XIV.2})$$

PRINCIPAUX PROGRAMMES DE CALCUL UTILISES DANS CE TRAVAIL

1. Calcul d'histogrammes de concentrations en réacteur fermé. Modèle I.H.
2. Calcul d'histogrammes de concentrations en régime permanent. Modèle I.H.
3. Calcul d'histogrammes de concentrations en régime permanent. Modèle I.H. Cas d'une réaction infiniment rapide.
4. Calcul de l'avancement en régime permanent. Hypothèse du mélange maximal.
5. Calcul de l'avancement en régime permanent. Hypothèse de la ségrégation totale.
6. Calcul de l'avancement en régime permanent. Modèle I.E.M. Cas des expériences du type 2A et 2B.
7. Calculs des constantes cinétiques de la réaction iodure-iodate.

CALCUL D'HISTOGRAMMES DE CONCENTRATIONS EN REACTEUR FERME
MODELE D'INTERACTION HOMOGENE

```

REAL N(200)
DIMENSION DELTA(200)
CALL SAUT
C  NGOUT=NOMBRE TOTAL DE GOUTTES DANS LE REACTEUR
C  M=NOMBRE DE CLASSES DE CONCENTRATIONS
C  OMEG=FREQUENCE D'INTERACTION
C  DELT=INTERVALLE DE TEMPS ENTRE 2 ITERATIONS
C  N(I)=NOMBRE DE GOUTTES DANS LA CLASSE DE RANG I
  READ(2,1)NGOUT,M,OMEG,DELT
1  FORMAT(2I3,2E13.6)
  WRITE(3,4)NGOUT,M,OMEG,DELT
4  FORMAT(' COALESCENCE',/,10X,'NOMBRE DE GOUTTES=',I5,4X,
1  'NOMBRE DE CLASSES DE CONCENTRATIONS=',I5,/, ' OMEGA=',E13.6,
14X,'DELT=',E13.6)
  AN=NGOUT
C  INITIALISATION DES N(I)
  N(1)=AN/2.
  N(M)=AN/2.
  MM1=M-1
  DO 2 I=2,MM1
2  N(I)=0.
  S=AN
  T=-DELT
C  CALCUL DE L'ECART TYPE DE LA DISTRIBUTION
3  SIG2=0.
  T=T+DELT
  DO 1900 I=1,M
1900 SIG2=SIG2+N(I)*((I-0.5)/M-0.5)**2
  SIG2=SIG2/(AN*0.25)
  S2IEM=EXP(-OMEG*T)
  WRITE(3,55)T,S,SIG2,S2IEM
55  FORMAT(/, ' T=',E13.6,4X,' S=',E13.6,4X,' SIG2=',E13.6,4X,' S2IEM=',
1E13.6)
  GO TO 56
9990 WRITE(3,5)S,SIG2,(N(I),I=1,M)
5  FORMAT(/,/, ' S=',E13.6,4X,' SIG2=',E13.6,/, ' N(I)=' ,4X,(10F11.5))
56  CONTINUE
  DELTA(1)=-N(1)*(AN-N(1)-N(2))*OMEG*DELT/AN
  DELTA(M)=-N(M)*(AN-N(M)-N(M-2))*OMEG*DELT/AN
  DO 17 I=2,MM1
  TERM1=-N(I)*(AN-N(I)-N(I-1)-N(I+1))
  TERM2=0.
  TERM3=0.
  TERM4=0.
  IM1=I-1
  IM2=I-2
  DO 9 J=1,IM1
  IMJ=I-J
  IPJ=I+J
  IF(IMJ-1)10,11,11
11  IF(IPJ-M)9,9,10
9  TERM2=TERM2+2.*N(IMJ)*N(IPJ)
10  DO 110 J=1,IM1
  IMJ=I-J
  IPJP1=I+J+1
  IF(IMJ-1)12,13,13
12  IF(IPJP1-M)110,110,12
110  TERM3=TERM3+N(IMJ)*N(IPJP1)

```



```

12     IF(IM2)17,17,15
15     DO 16 J=1,IM2
        IMJM1=I-J-1
        IPJ=I+J
        IF(IMJM1-1)17,18,18
18     IF(IPJ-M)16,16,17
16     TERM4=TERM4+N(IMJM1)*N(IPJ)
17     DELTA(I)=(TERM1+TERM2+TERM3+TERM4)*OMEG*DELT/AN
        GO TO 57
9991  WRITE(3,170)(DELTA(I),I=1,M)
170   FORMAT(/,' DELTA(I)=',(10F11.5))
57    CONTINUE
        S=0.
        DO 19 I=1,M
            N(I)=N(I)+DELTA(I)
19    S=S+N(I)
C     CORRECTION DES N(I) POUR EVITER L'EFFET DES ERREURS DE CHUTE
        DO 190 I=1,M
190   N(I)=N(I)*AN/S
        GO TO 3
        END

```


CALCUL DES HISTOGRAMMES DE CONCENTRATIONS EN REGIME PERMANENT
MODELE D'INTERACTION HOMOGENE

```

INTEGER P
DIMENSION FE(200),FP(200),FPP1(200)
CALL SAUT
GRANI=PARAMETRE D'INTERACTION I
H=INTERVALLE DE TEMPS REDUIT ENTRE 2 ITERATIONS
EPS VOIR UTILISATION AU TEST 101
M=NOMBRE DE CLASSES DE CONCENTRATIONS
FE(I)=FRACTION DU NOMBRE TOTAL DE GOUTTES INTRODUITES DANS LE REACTEUR A
CHACQUE ITERATION, ALIMENTANT LA CLASSE DE RANG I
FPP1(I)=FRACTION DU NOMBRE TOTAL DE GOUTTES APPARTENANT A LA CLASSE DE RANG I
  READ(2,1)GRANI,H,EPS,M
  FORMAT(3E13.6,13)
  FE(1)=0.5
  FE(M)=0.5
  MM1=M-1
  DO 2 I=2,MM1
  FE(I)=0.
  WRITE(3,12)GRANI,H,EPS,M
  FORMAT(' GRAND I=',E13.6,4X,'H=',E13.6,4X,'EPS=',E13.6,4X,'M=',
113.7,' TABLEAU DES FE =')
  WRITE(3,10)(I,FE(I),I=1,M)
  P=0
INITIALISATION DES FPP1(I)
  FPP1(1)=1.
  DO 3 I=2,M
  FPP1(I)=0.
  DO 13 I=1,M
  FP(I)=FPP1(I)
  P=P+1
  SF=0.
  DO 4 I=1,M
  IM1=I-1
  S=0.
  S1=0.
  S2=0.
  DO 5 J=1,M
  IJ=2*I-J
  IF(IJ)41,41,6
  IF(IJ-M)7,7,5
  S=S+FP(J)*FP(IJ)
  CONTINUE
  IF(IM1)123,123,124
  DO 50 J=1,IM1
  IJ=2*I-J-1
  IF(IJ)123,123,60
  IF(IJ-M)70,70,50
  S1=S1+FP(J)*FP(IJ)
  CONTINUE
  DO 500 J=1,I
  IJ=2*I-J+1
  IF(IJ)400,400,600
  IF(IJ-M)700,700,500
  S2=S2+FP(J)*FP(IJ)
  CONTINUE
  FPP1(I)=FP(I)+H*(GRANI*(S+S1+S2-FP(I))+FE(I)-FP(I))
  SF=SF+FPP1(I)
CORRECTION DES FPP1(I) POUR EVITER L'EFFET DES ERREURS DE CHUTE
  DO 45 I=1,M

```



```

45      FPP1(I)=FPP1(I)/SF
C      CALCUL DE L'ECART TYPE DE LA DISTRIBUTION
      SIG2=0.
      DO 1900 LL=1,M
1900    SIG2=SIG2+FPP1(LL)*((LL-0.5)/M-0.5)**2
      CALL DATSW(10,J10)
      GO TO(101,102),J10
102     WRIT E(3,10)(I,FPP1(I),I=1,M)
      WRITE(3,1111)P,SIG2
1111    FORMAT(' P=',I5.4X,' SIG2=',E13.6,/)
C      TEST D'ATTEINTE DU REGIME PERMANENT
101     DO 8 I=1,M
      IF(ABS(FPP1(I)-FP(I))-EPS)8,9,9
      8      CONTINUE
      WRITE(3,11)P,SIG2
11      FORMAT(/,/, ' P=',I5.4X,' SIG2=',E13.6,/, ' TABLEAU DES FP =')
      WRIT E(3,10)(I,FPP1(I),I=1,M)
10      FORMAT(6(13,E14.6))
      CALL EXIT
      END

```


CALCUL D'HISTOGRAMMES DE CONCENTRATIONS EN REGIME PERMANENT
CAS D'UNE REACTION INFINIMENT RAPIDE $A+B=C$ (MODELE I.H.)

```

INTEGER P
DIMENSION FNE(100),FME(100),FNP(100),FMP(100),FNPP1(100),
1FMPP1(100)
CALL SAUT
QA=DEBIT D'ALIMENTATION DU REACTIF A
QB=DEBIT D'ALIMENTATION DU REACTIF B
CA0=CONCENTRATION DU REACTIF A DANS LE DEBIT D'ALIMENTATION QA
CB0=CONCENTRATION DU REACTIF B DANS LE DEBIT D'ALIMENTATION QB
CPA0=CONCENTRATION DU REACTIF A RAPPORTEE A UN DEBIT UNIQUE QA+QB
CPB0=CONCENTRATION DU REACTIF B RAPPORTEE A UN DEBIT UNIQUE QA+QB
GRANI=PARAMETRE D'INTERACTION I
H=INTERVALLE DE TEMPS REDUIT ENTRE 2 ITERATIONS
EPS VOIR TEST 1011
X=AVANCEMENT DE LA REACTION
N=NOMBRE DE CLASSES DE CONCENTRATIONS DE L'INTERVALLE (0,CA0)
M=NOMBRE DE CLASSES DE CONCENTRATIONS DE L'INTERVALLE (0,CB0)
FNE(I)=FRACTION DU NOMBRE TOTAL DE GOUTTES INTRODUITES DANS LE REACTEUR
A CHAQUE ITERATION, ALIMENTANT LA CLASSE DE RANG I DE L'INTERVALLE (0,CA0)
FME(I)=FRACTION DU NOMBRE TOTAL DE GOUTTES INTRODUITES DANS LE REACTEUR
A CHAQUE ITERATION, ALIMENTANT LA CLASSE DE RANG I DE L'INTERVALLE (0,CB0)
FNPP1(I)=FRACTION DU NOMBRE TOTAL DES GOUTTES PRESENTES DANS LE REACTEUR
APPARTENANT A LA CLASSE DE RANG I DE L'INTERVALLE (0,CA0)
FMPP1(I)=FRACTION DU NOMBRE TOTAL DES GOUTTES PRESENTES DANS LE REACTEUR
APPARTENANT A LA CLASSE DE RANG I DE L'INTERVALLE (0,CB0)
  READ(2,1)CA0,CB0,QA,QB,GRANI,H,EPS
  H=1./GRANI
  FORMAT(6E13.6)
  READ(2,234)NBRE
  FORMAT(13)
234  IF(CA0-CB0)235,236,236
235  M=NBRE
  N=M*CA0/CB0
  IF(M*CA0/CB0-N)237,237,1112
1112 N=N+1
  GO TO 237
236  N=NBRE
  M=N*CB0/CA0
  IF(N*CB0/CA0-M)237,237,1113
1113 M=M+1
237  FNE(N)=QA/(QA+QB)
  FME(M)=QB/(QA+QB)
  MM1=M-1
  NM1=N-1
  DO 2 I=1,NM1
  FNE(I)=0.
  DO 20 I=1,MM1
  FME(I)=0.
  WRITE(3,12)CA0,CB0,QA,QB,GRANI,H,EPS,N,M
  FORMAT(' CA0=',E13.6,4X,' CB0=',E13.6,4X,' QA=',E13.6,4X,
1' QB=',E13.6,4X,' GRAND I=',E13.6,4X,' H=',E13.6,4X,
2' EPS=',E13.6,4X,' N=',I5,4X,' M=',I5,4X,' TABLEAU DES FE=')
  WRITE(3,1000)(I,FNE(I),I=1,N)
1000 FORMAT(6(I5,E14.6))
  WRITE(3,1000)(I,FME(I),I=1,M)
  WRIT E(3,1001)
1001 FORMAT(//)
  P=C
  C INITIALISATION DES FNPP1(I) ET FMPP1(I)

```



```

FNPP1(N)=QA/(QA+QB)
FMPP1(M)=QB/(QA+QB)
DO 333 I=1,NM1
333 FNPP1(I)=0.
DO 334 I=1,MM1
334 FMPP1(I)=0.
9 DO 13 I=1,N
13 FNP(I)=FNPP1(I)
DO 130 I=1,M
130 FMP(I)=FMPP1(I)
P=P+1
SF=0.
DO 4 I=1,N
IM1=I-1
I2P1=2*I-1
I2=2*I
I2P2=2*I+2
S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
S6=0.
S=0.
DO 5 J=1,I
I2JP1=2*I-J+1
IF(I2JP1-N)7,7,8
7 S2=S2+FNP(J)*FNP(I2JP1)
5 CONTINUE
IF(IM1)30,30,31
31 DO 32 J=1,IM1
I2MJ=2*I-J
IF(I2MJ-N)33,33,32
33 S1=S1+FNP(J)*FNP(I2MJ)
32 CONTINUE
DO 24 J=1,IM1
I2JM1=2*I-J-1
IF(I2JM1-N)35,35,34
35 S3=S3+FNP(J)*FNP(I2JM1)
34 CONTINUE
30 IF(I2-N)41,41,40
41 DO 42 J=I2,N
JP121=J+1-2*I
IF(JP121-M)42,42,43
42 S5=S5+FNP(J)*FNP(JP121)
43 IF(I2P1-N)44,44,40
44 DO 45 J=I2P1,N
JM21=J-2*I
IF(JM21-M)45,45,46
45 S4=S4+FNP(J)*FNP(JM21)
46 IF(I2P2-N)47,47,40
47 DO 48 J=I2P2,N
JM121=J-1-2*I
IF(JM121-M)48,48,40
48 S6=S6+FNP(J)*FNP(JM121)
40 IF(IM1)50,50,51
50 S7=0.
S8=0.
DO 52 J=2,N
IF(J-L-M)52,52,53
52 S7=S7+FNP(J)+FNP(J-1)
53 DO 54 J=1,N
IF(J-M)54,54,51
54 S8=S8+FNP(J)*FMP(J)
51 S=S7+S8
511 FNPP1(I)=FNP(I)+H*(GRAK)*(2.*S1+S7+S3+2.*S4+S5+S6-FNP(I))*(1.

```



```

1-FNP(I)+S)+FNE(I)-FNP(I))
SF=SF+FNPP1(I)
DO 400 I=1,M
IM1=I-1
I2P1=2*I+1
I2=2*I
I2P2=2*I+2
S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
S6=0.
S=0.
DO 500 J=1,I
I2JP1=2*I-J+1
IF(I2JP1-M)700,700,500
S2=S2+FMP(J)*FMP(I2JP1)
CONTINUE
IF(IM1)3000,3000,3100
DO 3200 J=1,IM1
I2MJ=2*I-J
IF(I2MJ-M)3300,3300,3200
S1=S1+FMP(J)*FMP(I2MJ)
CONTINUE
DO 3400 J=1,IM1
I2JM1=2*I-J-1
IF(I2JM1-M)3500,3500,3400
S3=S3+FMP(J)*FMP(I2JM1)
CONTINUE
IF(I2-M)4100,4100,4000
DO 4200 J=I2,M
JP121=J+1-2*I
IF(JP121-N)4200,4200,4300
S5=S5+FMP(J)*FNP(JP121)
IF(I2P1-M)4400,4400,4000
DO 4500 J=I2P1,M
JM21=J-2*I
IF(JM21-N)4500,4500,4600
S4=S4+FMP(J)*FNP(JM21)
IF(I2P2-M)4700,4700,4000
DO 4800 J=I2P2,M
JM121=J-1-2*I
IF(JM121-N)4800,4800,4000
S6=S6+FMP(J)*FNP(JM121)
IF(IM1)5000,5000,5101
S7=0.
S8=0.
DO 5200 J=2,M
IF(J-1-N)5200,5200,5100
S7=S7+FMP(J)*FNP(J-1)
DO 5400 J=1,M
IF(J-N)5400,5400,5100
S8=S8+FMP(J)*FNP(J)
S=S7+S8
FMPP1(I)=FMP(I)+H*(GRANT*(2.*S1+S2+S3+2.*S4+S5+S6
1-FNP(I)*(1.-FNP(I))+S)+FNE(I)-FNP(I))
SF=SF+FMPP1(I)
DO 4512 I=1,N
4512 FNPP1(I)=FNPP1(I)/SF
C CORRECTION DES FNPP1(I) ET FMPP1(I) POUR EVITER L'EFFET DES ERREURS DE CHU
DO 4513 I=1,M
4513 FMPP1(I)=FMPP1(I)/SF
CPA0=CA0*QA/(QA+QB)
CPB0=CB0*QB/(QA+QB)
IF(CPA0-CPB0)347,348,348

```



```

348 CABAR=0.
DO 349 I=1,N
349 CABAR=CABAR+FNPP1(I)*I
CABAR=CABAR*CA0/N
X=(CPA0-CABAR)/CPB0
GO TO 350
347 CBBAR=0.
DO 351 I=1,M
351 CBBAR=CBBAR+FMPP1(I)*I
CBBAR=CBBAR*CBO/M
X=(CPB0-CBBAR)/CPA0
350 CALL DATSW(10,J10)
GO TO(1011,1021),J10
1021 WRIT E(3,1000)(I,FNPP1(I),I=1,N)
WRITE(3,1000)(I,FMPP1(I),I=1,M)
WRITE(3,2350)X,CABAR,CPA0,CPB0
2350 FORMAT(' X=',E13.6,4X,' CABAR=',E13.6,4X,' CPA0=',E13.6,4X,
1'CPB0=',E13.6,/)
C TEST D'ATTEINTE DU REGIME PERMANENT
1011 DO 8000 I=1,N
IF(ABS(FNPP1(I)-FNP(I))-EPS)8000,9,9
8000 CONTINUE
DO 8001 I=1,M
IF(ABS(FMPP1(I)-FMP(I))-EPS)8001,9,9
8001 CONTINUE
WRITE(3,1110)
11 FORMAT(/,,' P=',I3,/,,' TABLEAU DES FP =')
WRITE(3,1000)(I,FNPP1(I),I=1,N)
WRITE(3,1000)(I,FMPP1(I),I=1,M)
WRITE(3,2350)X,CABAR,CPA0,CPB0
CALL EXIT
END

```


CALCUL DE L'AVANCEMENT EN REGIME PERMANENT
HYPOTHESE DU MELANGE MAXIMAL

```

FUNCTION CRF(X)
CALCUL DE LA FONCTION A MINIMISER
CRF=(X-TAU*DX/DT)**2
REAL K1,K2,M
COMMON K1,K2,M,CA0,TAU
IF(M-5.)10,11,11
CA=K1/(1.+K2*M*CA0*(1.-5.*X/M))
TRAV=CA*M*M*CA0*CA0*(1.-X)*(1.-5.*X/M)**2
GO TO 12
CA=K1/(1.+K2*M*CA0*(1.-X))
TRAV=5.*CA*M*CA0*CA0*(1.-X)**2*(1.-M*X/5.)
CRF=(X-TAU*TRAV)**2
RETURN
END

```

```

REAL K1,K2,M
EXTERNAL CRF
DIMENSION TO(40)
COMMON K1,K2,M,CA0,TAU
LECTURE DES DONNEES
K1=CONSTANTE CINETIQUE K'
K2=CONSTANTE CINETIQUE K''
M=RAPPORT STOECHIMETRIQUE
CA0=CONCENTRATION INITIALE
TAU=TEMPS DE PASSAGE DU REACTEUR
READ(2,1)K1,K2,M,CA0,NTAU
FORMAT(4E13.6,I3)
WRITE(3,3000)K1,K2,M,CA0
000 FORMAT(/,' K1=',E13.6,4X,'K2=',E13.6,4X,'M=',E13.6,4X,'CA0=',
1E13.6)
READ(2,4)(TO(I),I=1,NTAU)
FORMAT(6E13.6)
DO 2 KTAU=1,NTAU
TAU=TO(KTAU)
RECHERCHE DE X=TAU*DX/DT PAR OPTIMISATION DE CRF (METHODE DU NOMBRE D'OR)
CALL EONOR(0.,1.,0.1E-05,CRF,XMM,F0)
WRITE(3,3)TAU,XMM,F0
FORMAT(/,' TAU=',E13.6,4X,'XMM=',E13.6,4X,'F0=',E13.6)
CALL EXIT
END

```


CALCUL DE L'AVANCEMENT EN REGIME PERMANENT
HYPOTHESE DE LA SEGREGATION TOTALE

```

SUBROUTINE CRF(T,V,TRAV)
C  CALCUL DE DX/DT
REAL M,K1,K2
DIMENSION V(2),TRAV(2)
COMMON K1,K2,M,CA0,TAU
IF(M-5.)10,11,11
11 CA=K1/(1.+K2*M*CA0*(1.-5.*V(1)/M))
TRAV(1)=CA*M*M*CA0*CA0*(1.-V(1))*(1.-5.*V(1)/M)**2
GO TO 12
10 CA=K1/(1.+K2*M*CA0*(1.-V(1)))
TRAV(1)=5.*CA*M*CA0*CA0*(1.-V(1))**2*(1.-M*V(1)/5.)
12 TRAV(2)=V(1)*EXP(-T/TAU)/TAU
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE OUTP(T,X,DERY,IHLF,NDIM,PRMT)
DIMENSION X(2),DERY(2),PRMT(6)
IF(IHLF-11)1,2,2
2 WRITE(3,11)
11 FORMAT(' ERREUR')
RETURN
1 IF(ABS(PRMT(6)-X(2))-2.E-05)4,10,10
4 PRMT(5)=1.
10 PRMT(6)=X(2)
CALL DATSW(4,J4)
GO TO(5,6),J4
5 WRITE(3,7)T,(X(I),DERY(I),I=1,NDIM),IHLF
7 FORMAT(5E20,6,15)
6 RETURN
END

```



```

      REAL K1,K2,M
      EXTERNAL CRF,OUTP
      DIMENSION PRMT(6),V(2),DERY(2),AUX(8,2),TO(40)
      COMMON K1,K2,M,CA0,TAU
C   LECTURE DES DONNEES
C   K1=CONSTANTE CINETIQUE K'
C   K2=CONSTANTE CINETIQUE K''
C   M=RAPPORT STOECHIMETRIQUE
C   CA0=CONCENTRATION INITIALE
C   TAU=TEMPS DE PASSAGE DU REACTEUR
      READ(2,1)K1,K2,M,CA0,NTAU
      WRITE(3,3000)K1,K2,M,CA0
3000  FORMAT(/,' K1=',E13.6,4X,'K2=',E13.6,4X,'M=',E13.6,4X,'CA0=',
1E13.6)
1     FORMAT(4E13.6,I3)
      READ(2,4)(TO(I),I=1,NTAU)
4     FORMAT(6E13.6)
      DO 2 KTAU=1,NTAU
      TAU=TO(KTAU)
C   RESOLUTION DE  $DX/DT=F(X,T)$  PAR LA METHODE DE RUNGE-KUTTA
      PRMT(1)=0.
      PRMT(2)=100.
      PRMT(3)=0.1*TAU
      PRMT(4)=0.1E-05
      PRMT(6)=10.
      V(1)=0.
      V(2)=0.
      DERY(1)=0.5
      DERY(2)=0.5
      NDIM=2
      CALL RKGS(PRMT,V,DERY,NDIM,IHLF,CRF,OUTP,AUX)
2     WRITE(3,3)TAU,V(2),IHLF
3     FORMAT(/,' TAU=',E13.6,4X,'XST=',E13.6,4X,'IHLF=',I5)
      CALL EXIT
      END

```


CALCUL DE L'AVANCEMENT EN REGIME PERMANENT
EXPERIENCE DE TYPE 2A (ALIMENTAION PREMELANGEE)

```

SUBROUTINE CRF(T,X,TRAV)
REAL M,K1,K2
DIMENSION X(2),TRAV(2)
COMMON XBARE,K1,K2,H,M,CA0,TAU
Y=M-5.+5.*X(1)
TRAV(1)=(-K1*CA0*CA0/(1.+K2*CA0*Y))*X(1)*Y*Y+H*(XBARE-X(1))
TRAV(2)=X(1)*EXP(-T/TAU)/TAU
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE OUTP(T,X,DERY,IHLF,NDIM,PRMT)
DIMENSION X(2),DERY(2),PRMT(6)
IF(IHLF-11)1,2,2
2  WRITE(3,11)
11  FORMAT(' ERREUR')
RETURN
1  IF(ABS(PRMT(6)-X(2))-0.1E-05)4,10,10
4  PRMT(5)=1.
10  PRMT(6)=X(2)
CALL DATSW(4,J4)
GO TO(2,6),J4
5  WRITE(3,7)T,(X(I),DERY(I),I=1,NDIM),IHLF
7  FORMAT(5E20.6,15)
6  RETURN
END

```



```

      REAL K1,K2,M
      EXTERNAL CRF,OUTP
      DIMENSION PRMT(6),V(2),DERY(2),AUX(8,2),TO(40)
      COMMON XBARE,K1,K2,H,M,CAO,TAU
C   LECTURE DES DONNEES
C   K1=CONSTANTE CINETIQUE K'
C   K2=CONSTANTE CINETIQUE K''
C   M=RAPPORT STOECHIMETRIQUE (M INFERIEUR A 5)
C   CAO=CONCENTRATION INITIALE
C   TAU=TEMPS DE PASSAGE DU REACTEUR
C   H=COEFFICIENT DE TRANSFERT FICTIF
      READ(2,1)K1,K2,M,CAO,H,XBAR
1      FORMAT(6E13.6)
      READ(2,4)NTAU
4      FORMAT(I3)
      WRITE(3,3000)K1,K2,M,CAO,H,XBAR
3000  FORMAT(/,' K1=',E13.6,4X,'K2=',E13.6,4X,'M=',E13.6,4X,'CAO=',
1E13.6,4X,'H=',E13.6,4X,'XBAR=',E13.6,/)
      READ(2,1)(TO(I),I=1,NTAU)
      DO 10 KTAU=1,NTAU
224  XBARE=XBAR
      TAU=TO(KTAU)
C   RESOLUTION DU SYSTEME DIFFERENTIEL CRF PAR LA METHODE DE RUNGE-KUTTA
      PRMT(1)=0.
      PRMT(2)=1000.
      PRMT(3)=0.1*TAU
      PRMT(4)=0.1E-05
      PRMT(6)=10.
      V(1)=1.
      V(2)=0.
      DERY(1)=0.5
      DERY(2)=0.5
      NDIM=2
      CALL RKGS(PRMT,V,DERY,NDIM,IHLF,CRF,OUTP,AUX)
      XBAR=V(2)
      DIF=ABS(XBAR-XBARE)/XBAR
      WRITE(3,1000)XBAR,DIF,IHLF
1000  FORMAT(' XBAR=',E13.6,4X,'DIF=',E13.6,4X,'IHLF=',I5)
      IF(DIF-0.1E-04)102,102,224
C   U=AVANCEMENT EN REGIME PERMANENT
102  U=5.*(1.-XBAR)/M
10  WRITE(3,2000)TAU,XBAR,U,DIF,IHLF
2000  FORMAT(/,' TAU=',E13.6,4X,'XBAR=',E13.6,4X,'U=',E13.6,4X,
1'DIF=',E13.6,4X,'IHLF=',I5,/)
      CALL EXIT
      END

```


CALCUL DE L'AVANCEMENT EN REGIME PERMANENT
EXPERIENCE DE TYPE 2B (ALIMENTATIONS SEPARÉES)

```

SUBROUTINE CRF(T,X,TRAV)
REAL K1,K2
DIMENSION X(5),TRAV(5)
COMMON XBARE,YBARE,K1,K2,H,CA0,TAU,A
TERM1=-K1*CA0*CA0*X(1)*X(2)*X(2)/(1.+K2*CA0*X(2))
TRAV(1)=TERM1+H*(XBARE-X(1))
TRAV(2)=5.*TERM1+H*(YBARE-X(2))
TERM1=-K1*CA0*CA0*X(3)*X(4)*X(4)/(1.+K2*CA0*X(4))
TRAV(3)=TERM1+H*(XBARE-X(3))
TRAV(4)=5.*TERM1+H*(YBARE-X(4))
TRAV(5)=A*X(1)*EXP(-T/TAU)/TAU+(1.-A)*X(3)*EXP(-T/TAU)/TAU
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE OUTP(T,X,DERY,IHLF,NDIM,PRMT)
DIMENSION X(5),DERY(5),PRMT(6)
IF(IHLF-11)1,2,2
2  WRITE(3,11)
11. FORMAT(' ERREUR')
RETURN
1  IF(ABS(PRMT(6)-X(5))-0.1E-05)4,10,10
4  PRMT(5)=1.
10  PRMT(6)=X(5)
CALL DATSW(4,J4)
GO TO(5,6),J4
5  WRITE(3,7)T,(X(I),DERY(I),I=1,NDIM),IHLF
7  FORMAT(7E16.6,/,4E16.6,15)
6  RETURN
END

```



```

      REAL K1,K2,M
      EXTERNAL CRF,OUTP
      DIMENSION PRMT(6),V(5),DERY(5),AUX(8,5),TO(40)
      COMMON XBARE,YBARE,K1,K2,H,CA0,TAU,A
C   LECTURE DES DONNEES
C   K1=CONSTANTE CINETIQUE K'
C   K2=CONSTANTE CINETIQUE K''
C   M=RAPPORT STOECHIMETRIQUE
C   CA0=CONCENTRATION INITIALE
C   TAU=TEMPS DE PASSAGE DU REACTEUR
C   H=COEFFICIENT DE TRANSFERT FICTIF
C   A=FRACTION DU DEBIT DE PHASE AQUEUSE CONTENANT DU REACTIF A
      A=C*5
      READ(2,1)K1,K2,M,CA0,H,XBAR
1      FORMAT(6E13.6)
      READ(2,4)NTAU
4      FORMAT(I3)
      WRITE(3,3000)K1,K2,M,CA0,H,XBAR,A
3000  FORMAT(/,' K1=',E13.6,4X,'K2=',E13.6,4X,'M=',E13.6,4X,'CA0=',
1E13.6,4X,'H=',E13.6,4X,'XBAR=',E13.6,7,' A=',E13.6,7)
      READ(2,1)(TO(I),I=1,NTAU)
      DO 10 KTAU=1,NTAU
224  XBARE=XBAR
      YBARE=M-5.+5.*XBAR
      TAU=TO(KTAU)
C   RESOLUTION DU SYSTEME DIFFERENTIEL CRF PAR LA METHODE DE RUNGE-KUTTA
      PRMT(1)=0.
      PRMT(2)=1000.
      PRMT(3)=0.1*TAU
      PRMT(4)=0.1E-05
      PRMT(6)=10.
      V(1)=1./A
      V(2)=0.
      V(3)=0.
      V(4)=M/(1.-A)
      V(5)=0.
      DO 100 IJKL=1,5
100  DERY(IJKL)=0.2
      NDIM=5
      CALL RKGS(PRMT,V,DERY,NDIM,IHLF,CRF,OUTP,AUX)
      XBAR=V(5)
      DIF=ABS(XBAR-XBARE)/XBAR
      WRITE(3,1000)XBAR,DIF,IHLF
1000  FORMAT(' XBAR=',E13.6,4X,'DIF=',E13.6,4X,'IHLF=',I5)
      IF(DIF-0.1E-04)102,102,224
102  YBAR=M-5.+5.*XBAR
C   U=AVANCEMENT EN REGIME PERMANENT
      U=5.*(1.-XBAR)/M
10  WRITE(3,2000)TAU,XBAR,YBAR,U,DIF,IHLF
2000  FORMAT(/,' TAU=',E13.6,4X,'XBAR=',E13.6,4X,'YBAR=',E13.6,4X,
1'U=',E13.6,4X,'DIF=',E13.6,4X,'IHLF=',I5,/)
      CALL EXIT
      END

```


CALCUL DES CONSTANTES CINETIQUES K' ET K''

```

      SUBROUTINE CRF(T,V,TRAV)
C   CALCUL DE DX/DT
      REAL M,K1,K2
      DIMENSION V(1),TRAV(1)
      COMMON K1,K2,M,CA0
      IF(M-5.)10,11,11
11   CA=K1/(1.+K2*M*CA0*(1.-5.*V(1)/M))
      TRAV(1)=CA*M*M*CA0*CA0*(1.-V(1))*(1.-5.*V(1)/M)**2
      RETURN
10   CA=K1/(1.+K2*M*CA0*(1.-V(1)))
      TRAV(1)=5.*CA*M*CA0*CA0*(1.-V(1))**2*(1.-M*V(1)/5.)
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE OUTP(T,X,DERY,IHLF,NDIM,PRMT)
      DIMENSION X(1),DERY(1),PRMT(6)
      IF(IHLF-11)1,2,2
2   PRMT(6)=2.
      PRMT(5)=1.
      RETURN
1   CALL DATSW(4,J4)
      GO TO(5,6),J4
5   WRITE(3,7)T,X(1),DERY(1),IHLF
7   FORMAT(3E20.6,15)
6   RETURN
      END

```



```

      FUNCTION EOFON(Z,NN,PARAM)
C   CALCUL DE LA FONCTION A MINIMISER
C   EOFON=SOMME DES CARRES DES DIFFERENCES ENTRE LES X THEORIQUES ET LES X
C   EXPERIMENTAUX
      REAL K1,K2,M
      EXTERNAL CRF,OUTP
      DIMENSION Z(2),PARAM(1),PRMT(6),V(1),DERY(1),AUX(8,1)
      COMMON K1,K2,M,CA0,PAS,CA1I,CA1S,CA2I,CA2S,T(20,3),Y(20,3),
1 POID(20,3),EM(3),CCAO(3),NP(3),NCOUR
      EQUIVALENCE(CA1,K1),(CA2,K2),(EMM,M),(CCCAO,CA0)
      CA1=Z(1)
      CA2=Z(2)
      IF(K1-CA1I)1,2,2
1     EOFON=0.1E+30
      RETURN
2     IF(K1-CA1S)3,3,1
3     IF(K2-CA2I)1,4,4
4     IF(K2-CA2S)5,5,1
5     EOFON=0.
      DO 9 J=1,NCOUR
      EMM=EM(J)
      CCCAO=CCAO(J)
      NPJ=NP(J)
      TINF=0.
      XINF=0.
      DO 9 I=1,NPJ
      PRMT(1)=TINF
      PRMT(2)=T(I,J)
      PRMT(3)=PAS
      PRMT(4)=0.1E-05
      PRMT(6)=1.
      V(1)=XINF
      DERY(1)=1.
      NDIM=1
      CALL RKGS(PRMT,V,DERY,NDIM,IHLF,CRF,OUTP,AUX)
      IF(PRMT(6)-1.5)6,1,1
6     EOFON=EOFON+POID(I,J)*(V(1)-Y(I,J))**2
      TINF=T(I,J)
9     XINF=V(1)
      RETURN
      END

```



```

      REAL K1,K2,M
      EXTERNAL EOFON,CRF,OUTP
      DIMENSION Z(2),PARAM(1),PRMT(6),V(1),DERY(1),AUX(8,1)
      COMMON K1,K2,M,CA0,PAS,CA11,CA15,CA21,CA25,T(20,3),Y(20,3),
      1POID(20,3),EM(3),CCA0(3),NP(3),NCOUR
C   LECTURE DES DONNEES
C   NCOUR=NUMBER DE COURBES A OPTIMISER
C   EM(J)=M CORRESPONDANT A LA COURBE J
C   CCA0(J)=CA0 CORRESPONDANT A LA COURBE J
C   NP(J)=NOMBRES DE POINTS EXPERIMENTAUX DE LA COURBE J
C   POINTS EXPERIMENTAUX DE LA COURBE J   AVANCEMENT=Y(I,J)
C                                           TEMPS=T(I,J)
C   INTERVALLE DE RECHERCHE DE K'=(CA11,CA15)
C   INTERVALLE DE RECHERCHE DE K''=(CA21,CA25)
      READ(2,1000)NCOUR
1000  FORMAT(I3)
      DO 2000 J=1,NCOUR
      READ(2,1)EM(J),CCA0(J),NP(J)
1    FORMAT(2E13.6,I3)
      NPJ=NP(J)
      READ(2,2)(T(I,J),Y(I,J),I=1,NPJ)
2    FORMAT(6(F6.2,F6.3))
2000  READ(2,20)1POID(I,J),I=1,NPJ
20    FORM AT(13F6.2)
      READ(2,3)K1,K2,CA11,CA15,CA21,CA25,PAS
3    FORMAT(6E13.6)
C   RECHERCHE DE K' ET K'' PAR LA METHODE DE ROSENBROCK
      Z(1)=K1
      Z(2)=K2
      NN=1
      PARAM(1)=1.
      CALL EOROS(2,NN,1000,Z,PARAM,NCALC,EOFON,F0)
      K1=Z(1)
      K2=Z(2)
      WRITE(3,101)K1,K2
101  FORMAT(///, ' K1=',E13.6,4X, 'K2=',E13.6,/)
C   CALCUL DE X THEORIQUE APRES OPTIMISATION DE K' ET K''
      DO 9 J=1,NCOUR
      M=EM(J)
      CA0=CCA0(J)
      NPJ=NP(J)
      TINF=0.
      XINF=0.
      WRITE(3,200)M,CA0,CA11,CA15,CA21,CA25,PAS
200  FORMAT(///, ' M=',E13.6,4X, 'CA0=',E13.6,/,/, ' CA11=',E13.6,
14X, 'CA15=',E13.6,4X, 'CA21=',E13.6,4X, 'CA25=',E13.6,4X,
2'PAS=',E13.6,/)
      DO 9 I=1,NPJ
      PRMT(1)=TINF
      PRMT(2)=T(I,J)
      PRMT(3)=PAS
      PRMT(4)=0.1E-05
      PRMT(6)=1.
      V(1)=XINF
      DERY(1)=1.
      NDIM=1
      CALL RKGS(PRMT,V,DERY,NDIM,IHLF,CRF,OUTP,AUX)
      WRITE(2,100)T(I,J),Y(I,J),V(1)
100  FORMAT(' T=',E13.6,4X, 'X EXP.=',E13.6,4X, 'X THEOR.=',E13.6)
      TINF=T(I,J)
9    XINF=V(1)
      CALL EXIT
      END

```


Nom de l'étudiant : DEVILLON Jean-Claude

Nature de la thèse : Docteur Ingénieur

Vu, approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I.

